

Titre: Optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon
Title: thermoplastique/polyéthylène

Auteur: Claire Cerclé
Author:

Date: 2009

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Cerclé, C. (2009). Optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges
Citation: amidon thermoplastique/polyéthylène [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/156/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/156/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Basil Favis
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**OPTIMISATION DU PHÉNOMÈNE D'ÉMULSION DANS
LES MÉLANGES AMIDON
THERMOPLASTIQUE/POLYÉTHYLÈNE**

CLAIRE CERCLÉ

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)**

Octobre 2009

© Claire Cerclé, 2009.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**OPTIMISATION DU PHÉNOMÈNE D'ÉMULSION DANS LES
MÉLANGES
AMIDON THERMOPLASTIQUE/POLYÉTHYLÈNE**

présenté par: CERCLÉ Claire

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. FRADETTE Louis, Ph.D., président

M. FAVIS Basil, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. AJJI Abdellah, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier le Pr. Basil Favis pour sa direction, ses conseils et son expérience tout au long de mon travail. Son aide et ses encouragements ont été extrêmement précieux et m'ont aidé à persévérer. Je tiens également à le remercier pour l'aide et les commentaires qu'il m'a apporté au cours de l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie également Pierre Sarazin et Nick Virgilio pour leur aide et conseils. Leurs commentaires constructifs sur mon projet de recherche ainsi que le temps qu'ils ont consacré à mon travail, à ma formation sur les divers équipements et à la relecture de mon mémoire ont été essentiels à la réussite de ce projet.

Je tiens à remercier également le Dr Louise Deschênes pour son aide concernant l'Analyse de Cycle de Vie ainsi que toutes les personnes du CIRAIG qui m'ont aidé sur cette partie de mon projet de recherche.

J'ai également pu bénéficier d'une aide essentielle de la part de tous les techniciens du département du génie chimique, plus particulièrement de Jacques Beausoleil, Carol Painchaud, Gino Robin et Marine Lamarche qui m'ont assisté et conseillé.

Je remercie également tout le personnel de l'École Polytechnique de Montréal qui m'ont aidé pendant ces deux ans de travail : les professeurs, les techniciens, les associées de recherche, les secrétaires, etc.

Tous mes ami(e)s de Polytechnique méritent également mes remerciements pour leur soutien et leur bonne humeur au quotidien : Claudia, Marine, Nima, F-X, Shant, Joséanne, Babak, Pierre, Gaetan, Alan, etc.

Mes parents méritent une mention spéciale pour leurs encouragements et soutien. Ils m'ont toujours aidé à réaliser mes projets d'apprentissage depuis mon enfance et ont contribué

ainsi à la réussite de ce projet. Mes frères et sœurs, en particulier ma sœur jumelle Marie, m'ont également apporté leur soutien et réconfort tout au long de ce projet qui n'aurait pas été réalisable sans eux.

Pour finir, je tiens à remercier tous ceux qui ont occupé une place importante dans la réalisation de ce projet et m'excuse auprès d'eux de ne pas les avoir mentionnés personnellement.

RÉSUMÉ

L'amidon, ressource renouvelable et peu coûteuse, peut être plastifié (par du glycérol par exemple) et cette plastification permet d'obtenir un matériau appelé Amidon Thermoplastique (TPS) qui peut être mis en œuvre à l'état fondu comme un polymère thermoplastique conventionnel tout en étant biodégradable. Ses propriétés restent plus faibles que celles obtenues pour un polymère classique, il peut être mélangé à d'autres polymères (synthétiques ou bioplastiques). Grâce au procédé développé dans notre groupe de recherche, il est possible d'obtenir des mélanges polyéthylène (PE) /TPS ayant des propriétés mécaniques proches du PE, tout en limitant l'utilisation de ce dernier.

Cependant, afin d'obtenir des matériaux plus performants, la stratégie consiste à étudier précisément l'interface entre les deux matériaux constituant le mélange et la morphologie de ce dernier. Ce type de mélange étant composé de deux phases immiscibles, un agent interfacial est introduit dans le mélange afin de diminuer la tension interfaciale existante entre les deux polymères. En migrant à l'interface, un agent efficace va permettre de réduire la taille des particules de la phase dispersée et de renforcer l'interface. Les propriétés finales du matériau (en traction, de résistance à l'impact...) peuvent être ainsi améliorées. Un procédé d'extrusion en une seule étape, mis au point au sein de ce laboratoire et consistant en une combinaison entre extrudeuses bi-vis et mono-vis, est utilisé pour la fabrication des mélanges. Le TPS utilisé contient 36% de glycérol et constitue la phase dispersée du mélange (20% TPS/80% HDPE). L'agent interfacial est introduit avec la matrice polyéthylène haute densité (HDPE) et sa quantité est donnée par rapport à la phase dispersée. L'agent interfacial PE-g-MA (polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléïque) a déjà été testé lors de précédents travaux mais montre un problème de migration vers l'interface due à sa trop grande compatibilité avec la phase matrice en HDPE.

Plusieurs autres agents interfaciaux, de structures chimiques différentes, ont été testés afin de déterminer laquelle des structures chimiques de l'agent est la plus efficace pour compatibiliser le mélange PE/TPS tout en permettant la conservation voire l'amélioration des propriétés mécaniques : PE-g-MA (la référence, testé pour rendre possible la

comparaison), PP-g-MA (polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique), et trois terpolymères éthylène-ester acrylique contenant de l'anhydride maléique distribué de façon aléatoire sur la chaîne. Ces trois derniers agents interfaciaux sont notés PE-Mac-g-MA, PE-Eac-g-MA et PE-Bac-g-MA, l'ester acrylique étant du méthyl acrylique, éthyl acrylique et butyl acrylique respectivement. Grâce à une structure chimique optimale de l'agent interfacial, il est possible de diminuer C_{crit} , concentration critique de l'agent interfacial à laquelle l'interface est saturée et à laquelle la taille des particules de la phase dispersée n'évolue plus. Diminuer C_{crit} est donc essentiel d'un point de vue de coût de production des mélanges. Des analyses détaillées ont été menées comme la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse d'images, le calcul des aires interfaciales, les tests de résistance en traction et à l'impact, la rhéologie et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats sur la morphologie ont montré que les agents interfaciaux les plus efficaces pour émulsifier les mélanges, c'est-à-dire pour diminuer de la taille des particules de la phase dispersée et réduire la tension interfaciale, semblent être le PE-Eac-g-MA et le PE-Bac-g-MA. Les mélanges contenant ces deux agents ont permis une excellente émulsion des mélanges TPS/PE avec une morphologie très fine (diamètre de particules de l'ordre de $1,3\ \mu\text{m}$ et $C_{crit} = 4\%$ ou 6% d'agent interfacial par rapport à la phase dispersée). Les propriétés mécaniques et d'impact ont également été améliorées montrant une élongation à la rupture d'à peu près 800% et une résistance à l'impact de $4.5\ \text{kJ/mm}^2$ (résultats les plus performants jamais reportés). Il a de plus été observé une excellente corrélation entre la saturation de l'interface en agent interfacial et les propriétés mécaniques, indiquant le rôle-clé de la morphologie.

Une meilleure adhésion entre les phases ainsi qu'une bonne élasticité de l'interface obtenues grâce aux terpolymères PE-ester acrylique-MA pourrait être à l'origine des bons résultats obtenus en élongation à la rupture. En ce qui concerne les résultats de la résistance à l'impact, il pourrait s'agir de la combinaison de deux effets. Premièrement la déformation plastique de la matrice semi cristalline amorcée par la cavitation des particules de TPS lorsqu'elles sont suffisamment petites et en nombre suffisant pour masquer la rupture fragile. Deuxièmement, l'élasticité (ou absorption des chocs) de l'interface apportée par la présence de l'ester acrylique sur la chaîne des PE-ester acrylique-MA peut également jouer

un rôle important et expliquer les résultats obtenus au cours de ce projet. Une étude plus précise du comportement à l'impact pourra être réalisée afin de confirmer ces hypothèses.

Dans un second temps, une Analyse de cycle de Vie (ACV) a été réalisée pour comparer la production de 1kg de ce type de mélange PE/TPS à celle de 1kg de HDPE pur en Amérique du nord. L'analyse a été arrêtée à la production des pellets pour chaque produit, pour des raisons de temps et d'accessibilité des données (l'utilisation et le recyclage ne sont donc pas pris en compte pour cette étude). La production du PE est tout d'abord comparée avec celle des amidons purs (le maïs et la pomme de terre), puis avec les TPS issus de ces amidons, la production du glycérol étant d'une part non incluse, puis incluse dans l'ACV. Finalement, la comparaison de la production du PE est faite avec celle des mélanges TPS/PE où l'influence de la composition est étudiée.

D'un point de vue général, il a été observé que l'amidon de pommes de terre, le TPS de pomme de terre et les mélanges réalisés avec ce TPS ont donnés les productions ayant le moins d'impact sur l'environnement. Cependant, il faut prendre ces résultats avec précaution, dépendamment de la catégorie d'impact qui est analysée (ex : Le PE pur a moins d'impact sur l'occupation des sols que l'amidon de pomme de terre puisque ce dernier est cultivé). Cependant, dans la majorité des catégories c'est ce mélange qui donne les meilleurs résultats. Ceci peut provenir du fait que la pomme de terre peut être convertie à 85% en amidon ce qui n'est pas le cas de l'autre amidon testé, le maïs, qui lui n'est converti qu'à 66%. Ceci a un impact certain sur l'occupation des sols et le réchauffement climatique et pourrait expliquer cette différence non négligeable entre les deux mélanges TPS/PE.

Ces résultats représentent une tendance générale mais pour plus de précision, il faudrait pouvoir obtenir des données plus précises concernant le continent Nord-Américain. En effet, la base de données utilisée contenait une majorité de données européennes et peu de données nord-américaines. Les données faisant défaut ont donc été remplacées par les équivalents européens. De même, un certain nombre d'hypothèses ont été faites (type de transport, distances, ...) qu'il sera bon de vérifier dans une analyse future. Il sera également indispensable d'achever l'étude en comparant un produit fini (seau, tube, film, ...) ainsi que d'inclure son utilisation et sa fin de vie afin d'avoir une analyse comparative complète.

ABSTRACT

Starch is a renewable resource and can be plasticized by glycerol for example. This plasticization gives a new material called Thermoplastic starch (TPS). TPS is capable of flow and is biodegradable but its properties are still below to the ones obtained for classical polymers. TPS can be mixed with a synthetic polymer to reduce the use of synthetic polymers, such as high density polyethylene (HDPE). The obtained blend, as melted in our laboratory, behaves in a manner similar to conventional polymer-polymer blends. The strategy used here to obtain a material with good properties is to examine precisely the interface/morphology relationship.

As the interfacial tension between the two components of the blends is pretty high, an interfacial agent is introduced in the blend in order to decrease the interfacial tension. By localizing itself at the interface, the interfacial agent permits an influence on the dispersed phase particles size, an improvement of the interfacial adhesion and mechanical properties of blends. A one-step combined twin-screw/single screw extrusion, developed in our laboratory, is used to obtain the blends, the glycerol content in TPS was 36%, the dispersed phase-TPS was 20% (80% of HDPE) and the interfacial agent was introduced in the HDPE-matrix phase. PE-g-MA (ethylene grafted maleic anhydride) had already been tested as interfacial agent but showed a problem of migration to the interface due to its too high compatibility with PE phase.

In this work, performances of a range of compatibilizers presenting different chemistries have been studied in order to determine which one provided the best emulsification and mechanical properties to PE/TPS blends such as PE-g-MA (for the comparison), PP-g-MA, and three different ethylene-acrylic ester-ethylene grafted maleic anhydride terpolymers. These three last interfacial agents are noted as PE-Mac-MA, PE-Eac-MA and PE-Bac-MA, the acrylic ester being methyl acrylate, ethyle acrylate and butyl acrylate respectively. A better chemical structure of the interfacial agent will allow the decrease of C_{crit} , the interfacial agent critical concentration at which the interface is saturated and at which no more decrease of the dispersed phase size is observed. Decreasing this C_{crit} is essential from

a production costs point of view. Detailed analysis have been conducted such as microscopy (SEM), image analysis, interfacial area calculations, tensile tests, impact performance, rheology and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

The morphological results showed that the most efficient copolymer seemed to be the PE-Eac-g-MA and the PE-Bac-g-MA interfacial modifiers, providing excellent emulsification of PE/TPS blends with a fine morphology (TPS particles diameter of 1,3 μm and $C_{\text{crit}} = 4\%$ or 6%). Mechanical and impact properties had also been improved showing an elongation at break at about 800% and an impact resistance of 4.5 kJ/mm^2 (best results ever reported). Moreover, an excellent correlation between interfacial saturation and mechanical properties have been observed, indicating the key role of morphology.

A better adhesion between the phases and the elasticity of the interface provided by the terpolymer PE-acrylic ester-MA could be the explanation of the so good results obtained for the elongation at break measurements. The impact resistance results could come from the combination of two effects. First a plastic deformation of the matrix is initiated by the cavitation of the TPS particles, leading to a better dissipation of the impact energy. The second effect could be the presence of the acrylic ester on the PE-acrylic ester-MA chains which brings shock adsorption to the interface and allow a better impact resistance to the blend. A more detailed study can be conducted on the impact resistance in order to validate these hypotheses.

In another part of this projet, Life-Cycle Assessment (LCA) has been conducted to compare productions of pure PE and blends and their impact on the environment. This assessment has been conducted for North America. The analysis has been only conducted to the pellet production for lack of time and data. Pure PE production is first compared with the ones of pure starches (corn and potatoe), than with the TPS issued from them, glycerol being taken into account or not. Finally, the comparison between pure PE production and the TPS/PE blends is done. From a general point of view, the best results have been obtained with the potatoe starch, the potatoe TPS and the blend done with that TPS: the production of these materials has a smaller impact on the environment than the other tested ones. However, these results must be taken with great care because they depend on the considered impact category (ex: PE production has less impact on land occupation than potatoe starch). Still,

for almost all the impact categories, it is the use of potatoe starch which provides the best results. This can come from the fact that only 66% of the corn can be converted into starch compared to 85% for the potatoe. This has a strong impact on land occupation or global warming and could explain the difference between the two starches and as a consequence, the two blends. Of course, these results represent a tendency but for more precisions, more specific data for North America have to be obtained. Indeed, the data base used for this project contains a majority of European data and a few for North America. So the missing data have been replaced by their European equivalents. Moreover, a lot of hypothesis has been made at the beginning of the study like the transportation for instance (chosen to be by road instead of boat, rail or plane). It will be maybe necessary to adapt them for the North America continent. Finally, it will be more than necessary to perform a complete LCA for these products including the use and the recycling.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS.....	XIX
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	1
1.1 Les mélanges à base d'Amidon Thermoplastique.....	1
1.2 Analyse de Cycle de Vie (ACV)	3
1.3 Objectifs de Recherche	4
CHAPITRE 2: REVUE LITTÉRATURE	6
2.1 Les polymères biodégradables – Les Biopolymères.....	6
2.2 L'Amidon Thermoplastique	8
2.2.1 L'amidon natif.....	8
2.2.2 L'amidon Gélatinisé.....	11
2.2.3 L'amidon Thermoplastique (TPS)	12
2.3 Le Polyéthylène	13
2.3.1 Généralités	13
2.3.2 Les Propriétés du polyéthylène (PE)	14
2.3.3 Recyclage et Dégradation	15
2.4 Les Mélanges de Polymères immiscibles.....	16
2.4.1 Thermodynamique.....	16
2.4.2 Mélanges immiscibles préparés par voie fondue.....	17
2.4.2.1 Déformation et désintégration.....	19
2.4.2.2 Coalescence.....	23
2.5 Les Mélanges TPS/Polyéthylène	25
2.6 Les Compatibilisants	26

2.6.1 Généralités	26
2.6.2 Les agents interfaciaux greffés avec de l'anhydride maléique.....	32
2.6.3 Les compatibilisants utilisés pour l'étude.....	35
2.7 L'Analyse de Cycle de vie.....	35
2.7.1 Historique de l'ACV	36
2.7.2 Les étapes de l'ACV	36
CHAPITRE 3: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....	40
3.1 Matériels	40
3.2 Préparation des mélanges.....	42
3.3 Caractérisation des mélanges.....	44
3.3.1 Morphologie (SEM-MEB).....	44
3.3.2 Traction (propriétés d'élongation)	44
3.3.3 Test Izod (propriétés de résistance à l'impact)	45
3.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Photoacoustique	45
CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	46
4.1 Diminution de la taille de la phase TPS avec l'addition de l'agent interfacial	46
4.2 Aires interfaciales et construction d'une courbe maîtresse	53
4.3 Amélioration de l'élongation à la rupture avec l'addition d'un ester acrylique « random » sur la chaîne de l'agent interfacial.....	61
4.4 Amélioration de la résistance à l'impact avec l'addition d'un ester acrylique « random » sur la chaîne de l'agent interfacial.....	65
CHAPITRE 5: ANALYSE DE CYCLE DE VIE.....	72
5.1 Produits pris en compte pour l'étude.....	72
5.2 Hypothèses et limites de l'étude.....	73
5.2.1 Limites de l'étude.....	73
5.2.2 Hypothèses de l'étude	73
5.3 Approches de l'étude et mise en forme des résultats	75
5.4 Résultats et discussion	79
5.4.1 Comparaison du HDPE pur avec les amidons purs	79

5.4.2 Comparaison du HDPE pur avec les amidons thermoplastiques de maïs et de pomme de terre	82
5.4.3 Analyse des procédés de fabrication	87
5.4.4 Comparaison PE pur avec les mélanges TPS/PE	89
5.4.5 Étude particulière sur les gaz à effet de serre	92
5.4.6 Conclusion et Perspectives	95
CHAPITRE 6: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	97
6.1 Conclusion	97
6.2 Recommandations pour travaux futurs	99
RÉFÉRENCES	100
ANNEXE A	112

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Quelques exemples typiques montrant l'utilisation de bioplastiques dans les domaines de l'emballage et de l'agriculture	1
Figure 2-1 : Classification des polymères biodégradables	8
Figure 2-2 : Micrographies d'amidon natif (SEM) de blé (gauche), de pois (milieu) de pommes de terre (droite)	9
Figure 2-3 : Structures chimiques de l'amylose et de l'amylopectine	10
Figure 2-4 : Structure chimique des polyoléfines	13
Figure 2-5 : Structure chimique du Polyéthylène (PE)	13
Figure 2-6 : Morphologies des mélanges de polymères à deux composants en fonction de la composition	18
Figure 2-7 : Nombre capillaire critique de déformation d'un gouttelette en fonction de p dans un écoulement en cisaillement simple et élongationnel (Grace, 1982) .	21
Figure 2-8 : Schéma représentant les différents mécanismes de dispersion. A gauche, la scission des gouttelettes, à droite, la rupture d'un fil.	22
Figure 2-9 : Micrographie MEB d'un mélange LDPE (70%)/TPS (30%). La barre noire en dessous de l'image représente 10 μm (Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2003).	26
Figure 2-10 : Schéma représentant les différents types de copolymères existants	28
Figure 2-11 : Micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) d'un mélange PS/PPMA (a) non compatibilisé et (b) compatibilisé avec 5% de SM (Macosko et al., 1996).	29
Figure 2-12 : Courbe d'émulsion d'un mélange PS(90%)/EPR(10%) compatibilisé avec un agent interfacial tribloc hydrogéné styrène-éthylène butylène-styrène (Matos, Favis, & Lomellini, 1995).	30
Figure 2-13 : Energie d'impact Izod obtenue en fonction de la concentration en copolymère pour un mélange 80% PS/20% EPR compatibilisé avec différents : (●) S-EB-2 dibloc, (▲) S-EB-1 dibloc et (■) S-EP-1 tribloc	31

Figure 2-14 : Diamètre moyen en volume des particules de la phase dispersée en fonction de la quantité de copolymère PE-g-MA ajoutée dans un mélange TPS/HDPE (20%/80%)	33
Figure 2-15 : Phases de l'analyse de cycle de vie.....	37
Figure 3-1 : Structure chimique des résines Lotader® : Ethylène – Ester acrylique – Anhydride Maléique	41
Figure 3-2 : Représentation schématique du système d'extrusion en une étape utilisé pour la préparation des mélanges.....	43
Figure 4-1: Influence de la quantité d'agent interfacial (wt.%) sur le diamètre moyen en volume de la phase dispersée pour des mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.	48
Figure 4-2 : Influence de la quantité d'agent interfacial (wt.%) sur (■) le diamètre moyen en volume et (□) le diamètre moyen en nombre de la phase dispersée pour des mélanges TPS/PE contenant PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.....	48
Figure 4-3 : Micrographes MEB de : (a) TPS/PE non compatibilisé, (b) TPS/PE compatibilisé avec PP-g-MA et (c) TPS/PE compatibilisé avec PE-Bac-MA.	50
Figure 4-4 : Influence de la quantité d'agent interfacial (wt%) sur la polydispersité pour des mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.	52
Figure 4-5 : Schéma représentant la disposition possible du copolymère à l'interface pour (a) un dibloc, (b) un tribloc et (c) un greffé ou random.....	55
Figure 4-6: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier pour (a) du PE-Eac-MA pur et pour (b) un mélange TPS/PE compatibilisé avec PE-Eac-MA à 20% (fonction de la phase dispersée).	57

- Figure 4-7: Rayon de giration en fonction de la densité interfaciale de copolymère à C_{crit} pour plusieurs agents interfaciaux (■) diblocs, (◆) triblocs et (▲) greffés et aléatoires (mélanges HDPE/TPS). Tous les agents interfaciaux sont décrits dans le Tableau 4-2. La droite, en échelle semi logarithmique, est une régression. 61
- Figure 4-8: Influence de la quantité d'agent interfacial sur l'élongation à la rupture de mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA and (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule. 62
- Figure 4-9 : Comparaison entre (●) la courbe d'émulsion et (○) les propriétés mécaniques en traction en fonction de la quantité d'agent interfacial PE-Bac-MA ajouté au mélange TPS/PE. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule..... 64
- Figure 4-10: Influence de la quantité (wt%) de l'agent interfacial sur l'énergie d'impact d'échantillons entaillés de TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule. 66
- Figure 4-11: Superposition de (●) la courbe d'émulsion et (○) la courbe de résistance à l'impact pour un mélange TPS/PE compatibilisé avec PE-Mac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule..... 68
- Figure 5-1 : Comparaison des productions du PE, du PLA, de l'amidon de maïs et de l'amidon de pomme de terre par catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique..... 81
- Figure 5-2 : Comparaison des productions du PE, du PLA, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre et du Mater Bi par catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique. La production du Glycérol n'est pas prise en compte. 85

- Figure 5-3 : Comparaison des productions du PE, du PLA, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre et du Mater Bipar catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique. La production du Glycérol est prise en compte..... 86
- Figure 5-4 : Comparaison des impacts liés aux différents procédés de la fabrication du TPS de pomme de terre regroupés en score unique par catégories de dommages. 88
- Figure 5-5 : Comparaison des production du PE, du TPS pomme de terre/PE, du TPS maïs/PE et du Mater-Bi/PE par catégories de dommages, regroupées en un score unique. Les ratios des mélanges sont 20% TPS/80%PE (a) et 50% TPS/50% PE (b). Le glycérol n'est pas pris en compte..... 90
- Figure 5-6 : Comparaison des production des PE, du TPS pomme de terre/PE, du TPS maïs/PE et du Mater-Bi/PE par catégories de dommages, regroupées en un score unique. Les ratios des mélanges sont 20% TPS/80%PE (a) et 50% TPS/50% PE (b). Le glycérol est pris en compte. 91
- Figure 5-7 : Effet sur les gas à effet de serre : (a) du PE, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre (PdT), du PLA et du MaterBi et (b) des mélanges TPS/PE (50%/50%). Le glycérol est pris en compte..... 94
- Figure A-1 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère « idéal » avec représentation des masses moléculaires en nombre, en viscosité et en poids..... 113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Composition et caractéristiques pour différents amidons.....	10
Tableau 3-1 : Propriétés des matériaux.....	41
Tableau 3-2 : Composition du TPS 36.....	42
Tableau 4-1 : Concentration critique (C_{crit}), diamètre moyen de la phase dispersée en nombre, en surface et en volume à C_{crit} , aire interfaciale occupée par molécule de copolymère calculée (A_{app}) et densité interfaciale Σ de copolymère obtenue pour des mélanges compatibilisés avec PE-g-MA, PP-g-MA, PE-Mac-MA, PE-Eac-MA et PE-Bac-MA	51
Tableau 4-2 : Composition, type de copolymère, rayon de giration et densité interfaciale de copolymère à l'interface à C_{crit} pour de nombreux systèmes et copolymères différents testés dans ce laboratoire. La composition exacte de tous ces copolymères est donnée dans les publications relatives à ces travaux (Matos et al., 1995; Cigana et al., 1996; Polizu et al., 1999; Li & Favis, 2002) ...	58
Tableau 5-1 : Catégories problèmes et dommages des impacts en ACV	77
Tableau A-1 : Viscosités intrinsèques et poids moléculaire M_v pour les différents amidons testés.	115
Tableau A-2 : Viscosités intrinsèques et poids moléculaire M_v pour les différents amidons testés en sortie d'extrudeuse.....	115

LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS

ACV	Analyse de cycle de vie
EAA	Éthylène - Acide acrylique
EPR	Éthylène-Propylène-Rubber
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
HCL	Acide Chlorhydrique
MA	Anhydride Maléïque
MEB	Microscope Electronique à Balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy)
PA6	Polyamide 6
PBAT	Poly(butylène adipate – co - téréphtalate
PBSA	Poly(butylène succinate adipate)
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PE-g-MA	Polyéthylène greffé Anhydride maléïque
PE-Bac-g-MA	Polyéthylène- Buthyle acrylate greffé Anhydride maléïque
PE-Eac-g-MA	Polyéthylène- Éthyle acrylate greffé Anhydride maléïque
PE-Mac-g-MA	Polyéthylène- Méthyle acrylate greffé Anhydride maléïque
PEA	Polyesteramides
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PEHD ou HDPE	Polyéthylène Haute Densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PHE	Poly(hydroxy ester ether)
PLA	Poly(acide lactique)
PP	Polypropylène
PP-g-MA	Polypropylène greffé Anhydride maléïque
RPM	Rotation par minute
SSE	Single Screw Extruder (Extrudeuse Monovis)
TPS	Amidon Thermoplastique

TSE	Twin Screw Extruder (Extrudeuse Bi-vis)
UV	Rayons Ultra-Violets

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

1.1 Les mélanges à base d'Amidon Thermoplastique

Au cours des dix dernières années, la prise de conscience environnementale a forcé la communauté scientifique à s'intéresser à de nouveaux types de plastiques afin de limiter la consommation des ressources fossiles se faisant plus rares. Étant donné que la plupart des polymères synthétiques traditionnels (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyéthylène téréphtalate, polychlorure de vinyle) ne sont pas biodégradables, ils constituent une source de pollution pour l'environnement, aussi bien aux niveaux végétal qu'animal ou climatique (54 millions de tonnes de PE ont été produit en 2001 dans le monde pour une consommation d'environ 92 kg/an par habitant, les plus fortes consommations concernant des marchés du bâtiment de l'emballage et de l'électricité-électronique) (Fontanille & Gnanou, 2002). Pour palier à l'utilisation de ces polymères traditionnels, les nouveaux plastiques de substitution, ou plastiques « bio », devraient être issus de ressources renouvelables, être généralement peu coûteux et être recyclables ou biodégradables (amidon, acide polylactique (PLA), polyesteramide (PEA), polyhydroxyalkanoates (PHA), etc). De fait, ces polymères sont déjà utilisés, notamment dans les domaines de l'emballage et de l'agriculture comme le montre la Figure 1-1.



Figure 1-1 : Quelques exemples typiques montrant l'utilisation de bioplastiques dans les domaines de l'emballage et de l'agriculture

Cependant, ils ne sont pas utilisés comme produits à haute performance car leurs propriétés, notamment mécaniques, sont encore loin d'être comparables à celles des polymères synthétiques classiques (les biopolymères comme le polycaprolactone (PCL) ou le PEA ont des modules d'Young ne dépassant pas 250 MPa, alors que le PE peut atteindre 1GPa, par exemple).

Afin de pouvoir limiter significativement l'utilisation des polymères synthétiques, il est donc important de pouvoir améliorer de façon conséquente les propriétés de ces nouveaux polymères afin de les rendre compétitifs sur le marché. Plusieurs voies ont donc été élaborées afin d'améliorer les propriétés des biopolymères, notamment la modification chimique de ceux-ci ou l'association avec soit des nanocharges, soit d'autres polymères.

Au cours de ce projet de recherche, il a été choisit d'étudier un biopolymère issu de ressources renouvelables, biodégradable et peu cher, l'amidon. Ce dernier, plastifié (souvent avec du glycérol), permet d'être utilisé et mis en forme comme un polymère classique. Ce biomatériau est connu sous le nom d'amidon thermoplastique (TPS). Malheureusement, il présente certaines faiblesses qu'il est nécessaire de corriger, comme sa très forte sensibilité à l'eau, ses propriétés mécaniques limitées par rapport aux thermoplastiques classiques et son long vieillissement après la mise en forme. Il est cependant possible de modifier chimiquement l'amidon ou de le mélanger à d'autres composés afin de rendre ses propriétés plus intéressantes.

Ce projet de maîtrise porte sur le mélange du TPS avec d'autres matériaux polymères. Cette technique présente en général un excellent rapport coût/performances et permet d'obtenir de nouveaux matériaux. Le TPS peut être associé à d'autres biopolymères comme des biopolyesters (PLA, PCL, etc) ou à des polymères classiques tels que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP). Ce dernier type de mélange (TPS/polymère classique) est étudié avec particulièrement d'intérêt car il permet de réduire la quantité de polymère classique utilisé. Cependant, afin d'obtenir des matériaux ayant de bonnes propriétés, la stratégie consiste en l'étude détaillée de la morphologie et de l'interface. Au cours de ce projet, des mélanges polyéthylène haute densité (HDPE)/TPS, dans lesquels le TPS représente la phase dispersée (20% massique), ont été étudiés. Afin d'améliorer les propriétés de ces mélanges, la chimie de ces systèmes a été modifiées à l'aide d'agents interfaciaux (tensioactifs) agissant à l'interface des phase HDPE et TPS.

En effet, les polymères forment en général des mélanges immiscibles, caractérisés par l'existence d'une tension à l'interface entre les phases limitant les propriétés mécaniques de ces matériaux. Un moyen efficace pour améliorer les propriétés mécaniques d'un mélange immiscible est de modifier l'interface. Cette modification permet d'améliorer l'adhésion entre les phases et entraîne une diminution de la taille des particules de la phase dispersée. Elle est faite par l'introduction d'un composé tensioactif (agent interfacial) qui migre à l'interface des phases et qui possède une affinité avec les deux polymères du matériau. En utilisant cette technique, de nombreuses propriétés peuvent être améliorées.

Dans le cas du TPS et du HDPE, qui sont les composés étudiés dans ce travail, l'agent interfacial le plus rencontré dans la littérature est le PE greffé avec de l'anhydride maleique (PE-g-MA) (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Bikiaris et al., 1998; Taguet, Huneault, & Favis, In press). Les greffons MA réagissent chimiquement avec les groupements hydroxydes de l'amidon et du glycérol contenus dans le TPS, tandis que la partie PE reste dans la phase HDPE. Le tensioactif ou copolymère est donc généré *in situ* durant l'étape de mélange. Au sein de ce laboratoire, une technique d'extrusion en une seule étape couplant deux extrudeuses bi-vis et mono-vis permet d'obtenir les mélanges. Le PE et le compatibilisant sont mélangés ensemble dans la mono-vis et ajouté subséquentement au TPS dans la bi-vis. Ce procédé donne des mélanges TPS/PE compatibilisés avec du PE-g-MA ayant de bonnes propriétés mécaniques notamment pour l'élongation à la rupture et la résistance à l'impact (Taguet et al., In press). Cependant, une partie de l'agent interfacial est également perdu dans le PE et ne peut réagir avec le TPS à l'interface. Cette perte peut donc limiter la compatibilisation ainsi que les propriétés des mélanges. Pour favoriser la migration du tensioactif à l'interface et limiter la fraction perdue dans le PE, on peut introduire sur la chaîne de l'agent interfacial un groupement fonctionnel qui est incompatible avec le PE et qui favorise davantage sa migration à l'interface TPS/PE.

1.2 Analyse de Cycle de Vie (ACV)

Comme précisé plus haut, on souhaite réduire l'utilisation des polymères synthétiques par des nouveaux matériaux plus « verts » pour l'environnement. Il est donc nécessaire de mesurer l'impact des mélanges réalisé en laboratoire sur l'environnement. En effet,

certaines études avaient mis en avant que la production de certains polymères biodégradables coûtaient plus cher en énergie que celle des polymères classiques et donc avaient un impact environnemental plus important (Gerngross, 1999; Gerngross & Slater, 2000). On a donc cherché à mesurer l'impact de ce matériau sur l'environnement pour le comparer à un polymère synthétique classique.

1.3 Objectifs de Recherche

Au vu de ce qui a été présenté précédemment, les objectifs généraux de ce travail de maîtrise sont :

Objectifs Généraux :

- Compatibiliser l'interface d'un mélange TPS/PE en utilisant le moins d'agent interfacial possible (diminuer C_{crit} , concentration en copolymère à laquelle l'interface est saturée). Améliorer la diffusion de l'agent interfacial à l'interface TPS/HDPE.
- Réaliser une Analyse de Cycle de Vie (ACV) sur ce type de matériaux que l'on a comparé à un HDPE pur, afin de déterminer lequel est le plus bénéfique pour l'environnement.

Objectifs Spécifiques :

- Améliorer les propriétés mécaniques, notamment l'allongement à la rupture et les propriétés d'impact, des mélanges HDPE/TPS.
- Utiliser, pour se faire, quatre nouveaux agents interfaciaux, de structures chimiques différentes. On souhaite déterminer leur efficacité relative au niveau de la morphologie. Les mélanges contenant les nouveaux agents

interfaciaux seront comparés à ceux contenant l'agent PE-g-MA qui servira de référence.

Ce mémoire est divisé en 6 chapitres. Le deuxième chapitre est un recensement des études trouvées dans la littérature. Le Chapitre 3 détaille avec précision le mode opératoire suivi pour réaliser les mélanges, ainsi qu'une description détaillée des différents tests de caractérisation qui ont été réalisés. Le Chapitre 4 montre les résultats obtenus ainsi que la discussion qui en a découlé. Le Chapitre 5 est entièrement consacré à l'Analyse du Cycle de Vie. Le dernier chapitre, enfin, donne une conclusion générale du travail ainsi que des recommandations et des pistes pour les travaux futurs concernant ce domaine.

CHAPITRE 2: REVUE LITTÉRATURE

2.1 Les polymères biodégradables – Les Biopolymères

Il existe diverses définitions des biopolymères, plus ou moins précises, voire ambiguës. Cependant, il est couramment admis que les biopolymères constituent une famille de polymères pouvant être dégradés dans l'environnement, c'est-à-dire sous l'action de micro-organismes (dégradation biotique) (Kaplan et al., 1993). Leur développement s'est considérablement accéléré du fait de leur biodégradabilité (un produit est considéré comme biodégradable quand 70% du matériau est dégradé), ce qui constitue un argument écologique non négligeable en faveur de ces matériaux. En effet, le nombre de publications et de brevets concernant les biopolymères a considérablement augmenté au cours de ces vingt dernières années. Certains de ces biopolymères (PHA : poly(hydroxyalcanoates), PLA : poly(acide lactique) ...) sont produits de manière industrielle. La production mondiale de biopolymères en 2003 était supérieure à 250 000 tonnes et avoisinait les 550 000 tonnes en 2005. La part de marché de ces matériaux correspondait en 2005 à 0,3% de l'ensemble des polymères alors qu'il n'était que de 0,03% en 2000 (Pandey et al., 2005).

D'après Schwach (Schwach & Averous, 2004), on peut répartir l'utilisation des biopolymères suivant la filière d'exploitation de la façon suivante :

- Sac de compostage (38%)
- Emballages alimentaires (6%)
- Agriculture (6%)

- Autres : emballages non alimentaires, chips de calage, récipients de produits cosmétiques, prothèses médicales, etc. (50%)

Les biopolymères diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation. En conséquence, plusieurs classifications ont été établies. Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leur mode de production (Schwach & Averous, 2004), Figure 2-1:

- Biopolymères issus d'agro-ressources. Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine...). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré.
- Biopolymères issus de micro-organismes. Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis excrétés ou stockés par des micro-organismes (Krupp & Jewell, 1992). Par la suite, se pose donc le problème de l'extraction du polymère qui rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant. Il s'agit principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Biopolymères issus de la biotechnologie. Ce sont des polymères dont le monomère est produit par des bactéries. Une fois le monomère extrait, le polymère est synthétisé par voie chimique classique. Un exemple de polymère issu de la biotechnologie est le poly(acide lactique (PLA).
- Biopolymères issus de la synthèse classique. Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, on peut citer par exemple le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) ou le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)

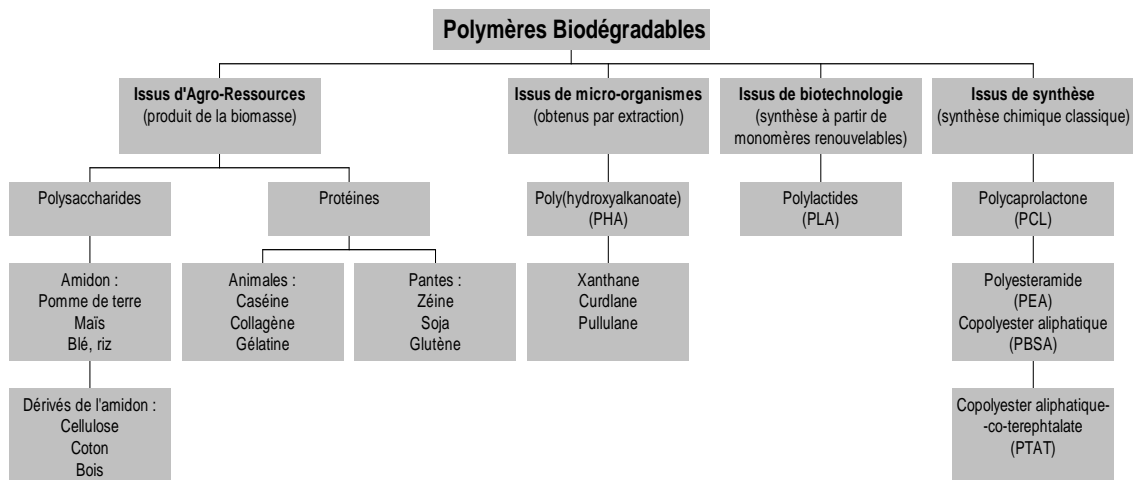


Figure 2-1 : Classification des polymères biodégradables

Une autre classification peut être effectuée en ne considérant que deux grandes familles (Averous, 2004):

- Les agro polymères, à savoir les polymères issus d'agro-ressources.
- Les biopolyesters. Ce sont des polymères biodégradables portant une fonction ester ; ils regroupent les polymères issus de micro-organismes, de la biotechnologie et de la synthèse classique de la classification précédente.

2.2 L'Amidon Thermoplastique

2.2.1 L'amidon natif

L'amidon est un polymère naturel, issu de ressources botaniques renouvelables et diverses (blé, pomme de terre, riz, maïs, pois, tapioca, etc). Il est peu cher et biodégradable. Il peut

être utilisé dans diverses applications industrielles comme l'agro-alimentaire, le papier, le textile, l'emballage, etc.

En fonction de son origine, le grain d'amidon peut mesurer entre 0,5 et 175 μm et avoir différentes formes (French, Whistler, Bemiller, & Paschall, 1984). La Figure 2-2 montre des micrographies de différents amidons natifs.

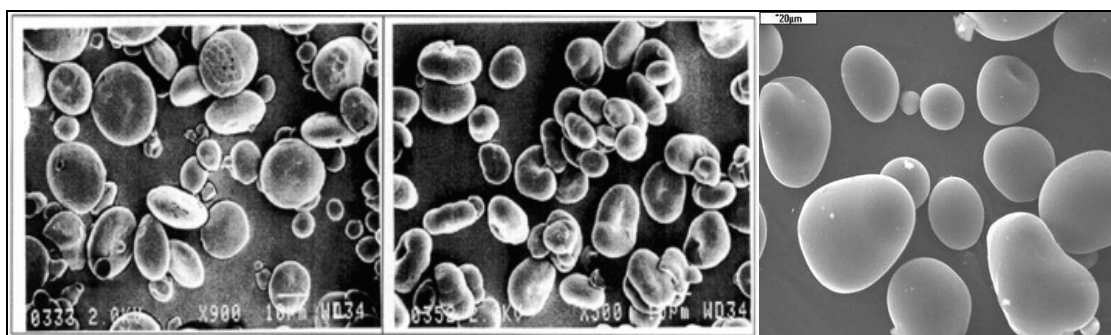


Figure 2-2 : Micrographies d'amidon natif (SEM) de blé (gauche), de pois (milieu) de pommes de terre (droite)

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Il est composé de molécules de glucose liées par des liaisons α (1,4) et parfois α (1,6). Le grain d'amidon se présente sous la forme de granules semi-cristallines et est composé de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine. L'amylopectine est une macromolécule hautement ramifiée (environ tous les 22 à 70 unités glucose), a un poids moléculaire d'environ 10^7 - 10^9 et est organisée en feuillets. L'amylose, quant à elle, est une molécule linéaire ou peu ramifiée avec un poids moléculaire d'environ 10^5 - 10^6 . L'amylose forme une zone amorphe, moins bien organisée entre les feuillets d'amylopectine et s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour (Zobel, 1988). La Figure 2-3 représente les molécules d'amylose et d'amylopectine.

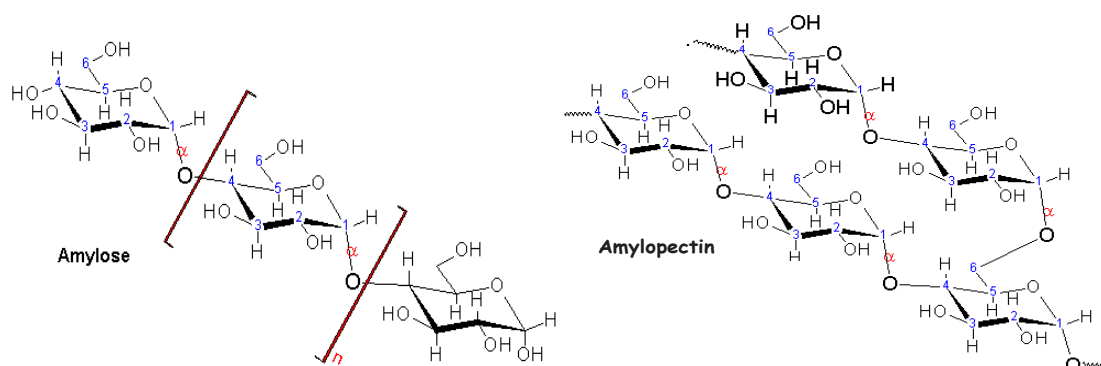


Figure 2-3 : Structures chimiques de l'amylose et de l'amylopectine

La proportion entre amylose et amylopectine est variable en fonction de l'origine de l'amidon natif. Le Tableau 2-1 montre les différentes compositions de l'amidon en fonction de la ressource dont il est issu.

Tableau 2-1 : Composition et caractéristiques pour différents amidons.

Amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Humidité (%) ^a	Diamètre des grains (μm)	Cristallinité (%)
Blé	26-27	72-73	13	25	36
Maïs	26-28	71-73	12-13	15	39
Pomme de Terre	20-25	79-74	18-19	40-1000	25
Amylomaïs	50-80	20-50	n.d.	10	19
Amidon glutineux	<1	99	n.d.	15	39

^a : déterminé après équilibre à 65% RH, à 20°C ; n.d. : non déterminé ; (Guilbot & Mercier, 1985; Shogren, Ching, Kaplan, & Thomas, 1993)

Depuis une trentaine d'années, la communauté scientifique s'intéresse de plus en plus à la production de polymères biodégradables issus de ressources renouvelables et peu chers afin de remplacer ou de limiter l'utilisation des polymères synthétiques, issus de ressources non renouvelables. C'est pour cette raison que la recherche s'est penchée vers l'utilisation de biopolymères tels que l'amidon, la cellulose, la lignine ou la chitine qui sont complètement biodégradables. Malheureusement, ces produits, et particulièrement l'amidon qui est utilisé pour cette étude, ne sont pas utilisables avec les outils conventionnels de la plasturgie. De plus, ils présentent souvent des propriétés physico-chimiques moins bonnes que les polymères classiques. Plusieurs approches ont été étudiées afin de remédier à ces problèmes, notamment par la modification chimique afin de rendre le biopolymère hydrophobe au lieu d'hydrophile. L'estérification de l'amidon ou de la cellulose (Mayer et al., 1995; Sagar & Merrill, 1995; Thiebaud et al., 1997) a été particulièrement étudiée. Cependant les propriétés obtenues dans la plupart des cas sont toujours inférieures à celles des polymères classiques, sans compter que leurs synthèses sont coûteuses. Une autre façon d'améliorer les propriétés de ces biopolymères est donc de les associer avec d'autres polymères. C'est cette voie qui nous intéresse dans ce projet et elle sera détaillée un peu plus loin dans ce chapitre.

L'amidon est donc un matériau biodégradable, de faible coût, issu de ressources renouvelables. Il possède également un taux de dégradation élevé. Griffin a utilisé l'amidon granulé comme renfort dans du polyéthylène afin d'augmenter la dégradation du matériau obtenu (Griffin, 1978). De nombreuses études ont montrées que les propriétés de ce mélange étaient très comparables à celles obtenues avec des renforts classiques (Evangelista, Nikolov, Sung, Jane, & Gelina, 1991; Willett, 1994).

2.2.2 L'amidon Gélatinisé

Pour mettre en forme l'amidon avec les outils conventionnels de la plasturgie, il est nécessaire de le modifier. L'amidon natif peut gonfler quand il absorbe de l'eau grâce aux liaisons hydrogènes qui se forment entre l'eau et les groupements hydroxyles de l'amidon (French, 1984). Cependant, ce dernier reste en partie cristallin, aussi est-il nécessaire de le

chauffer afin de détruire complètement sa cristallinité. Ce processus est appelé *gélatinisation* (French, 1984). De nombreux travaux ont été réalisés sur le développement de matériaux contenant de l'amidon gélatinisé associé entre autre avec un copolymère, l'éthylène – acide acrylique (EAA), mélangés avec du LDPE (polyéthylène basse densité) pour faire des films (Otey & Westhoff, 1982; Otey, Westhoff, & Doane, 1980, 1987; Shi & Seib, 1995; Wool, Oelschlaeger, & Willett, 1990). Ces travaux ont montré que l'amylose et l'amylopectine forment un complexe avec l'EAA en forme de V, la partie hydrophobe de l'EAA étant piégée dans le cœur hydrophobe de l'amidon. Ces travaux ont également montré que l'association entre l'amidon-EAA et le LDPE donne de moins bonnes propriétés mécaniques qu'un mélange amidon-EAA pur. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer l'adhésion interfaciale entre le PE et l'amidon afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces mélanges.

2.2.3 L'amidon Thermoplastique (TPS)

La ductilité de l'amidon gélatiné peut être améliorée en le plastifiant, une modification qui est souvent effectuée avec du glycérol. L'amidon gélatiné plastifié est appelé *Amidon Thermoplastique* (TPS). L'association entre le TPS et le polyéthylène (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Dehennau & Depireux, 1993; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2003; St-Pierre, Favis, Ramsay, Ramsay, & Verhoogt, 1997) ou avec des polymères biodégradables comme la polycaprolactone PCL (Averous & Fringant, 2001), les polyesteramides PEA (Averous, Fauconnier, Moro, & Fringant, 2000), l'acide polylactique PLA (Martin & Averous, 2001), le poly(butylène adipate – co – téréphtalate) PBAT (Averous et al., 2000; Averous & Fringant, 2001), le poly(butylène succinate adipate) PBSA (Averous & Fringant, 2001) et les poly(hydroxy ester ether) PHE (Walia, Lawton, & Shogren, 2002) ont été étudiés auparavant. Au cours de ces travaux, la présence d'un autre polymère avec le TPS a tendance à améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier de façon significative. La sensibilité à l'humidité de l'amidon a pu aussi être réduite grâce au mélange. L'effet synergique apporté par le mélange permet de corriger certaines faiblesses de l'amidon.

2.3 Le Polyéthylène

2.3.1 Généralités

Le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines. C'est avec ce polymère que l'on choisit de travailler car c'est le plus consommé au monde et a donc une place importante sur le marché. Pouvoir en remplacer une partie par du TPS s'avèrerait donc bénéfique aussi bien pour le marché que pour l'environnement. Ces polyoléfines sont des matériaux issus de monomères hydrocarbonés insaturés dont la formule générale est la suivante (Figure 2-4) :

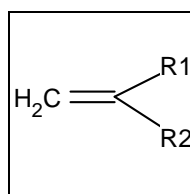


Figure 2-4 : Structure chimique des polyoléfines

Avec R_1 et R_2 des groupements tels que H, CH_3 , $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\dots$. Les principales polyoléfines sont le polyéthylène, le polypropylène, le polyisobutylène...

Le polyéthylène (PE) est un des polymères les plus simples et les moins chers. Il est obtenu par polymérisation du monomère éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Le motif de la chaîne est représenté à la Figure 2-5:

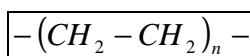


Figure 2-5 : Structure chimique du Polyéthylène (PE)

Le PE est un thermoplastique, c'est-à-dire qu'il peut être mis en forme sous l'action de la chaleur et garder la forme donnée en refroidissant. C'est cette propriété qui fait que ce matériau peut être recyclé. Le PE est un matériau qui possède une très grande inertie chimique, une bonne résistance au froid, il est facile à mettre en œuvre (injection, extrusion, films, etc) et il possède de très bonnes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs. Cependant, il est sensible aux ultraviolets (UV), à la fissuration sous contrainte, il a une mauvaise tenue à la chaleur et un retrait important après la mise en œuvre. Il est également difficile, voire impossible de le coller (Trotignon, Verdu, Dobraczynski, & Piperaud, 2002).

En fonction du type de synthèse utilisée, il est possible d'obtenir des PE de basses densité (LDPE ou PEBD), de hautes densités (HDPE ou PEHD), de très hautes poids moléculaires, ou encore linéaires à basses densités (LLDPE).

2.3.2 Les Propriétés du polyéthylène (PE)

En fonction du type de polymérisation du PE, le taux de cristallinité est variable. Plus le PE est ramifié, moins il est facile à cristalliser car les ramifications gênent le réarrangement moléculaire. Du fait de leur cristallinité, les polyoléfines sont blancs laiteux. Ils sont opaques en forte épaisseur et transparents sous forme de film. Ils sont très souvent utilisés comme emballage et films (réservoir d'essence, bouteilles de lait, films agricoles, sacs, etc)

- Les propriétés mécaniques des polyoléfines dépendent de leur masse molaire. A température ambiante (25°C), le PE est au dessus de sa température de transition vitreuse et le PEBD étant souple à température ambiante, il peut être utilisé pour faire des gaines, des fils, des tuyaux souples, etc. Cependant il est plus sensible au fluage que le PEHD. Ce dernier a un module plus élevé que le PEBD mais un allongement à la rupture plus faible. De plus, les polyéthylènes sont également très sensibles à l'orientation, leurs propriétés mécaniques étant meilleures lorsque ces matériaux sont sollicités selon leur orientation.

- Les polyéthylènes sont en général assez sensibles aux chocs. Cependant, lorsqu'ils sont trempés, ils sont moins cristallins et gagnent en résistance (Trotignon et al., 2002).
- Les polyéthylènes possèdent de plus une très bonne stabilité chimique, ils ne sont attaqués ni par des acides (sauf oxydants) bases ou sels. De plus, ils sont insolubles, voir hydrophobes. Cependant, le PE trempé est moins imperméable aux solvants. De plus, les polyéthylènes sont très sensibles aux rayons UV en présence d'air (oxygène), mais ils peuvent être traités aux photostabilisants, comme le noir de carbone, qui permet de corriger ce problème, le seul inconvénient étant la coloration noire engendrée.
- En l'absence de contrainte, le PE peut supporter une température de 110 à 120°C. Cependant, il brûle même en l'absence de flamme initiatrice et au cours d'un incendie, il y a combustion incomplète libérant de l'oxyde de carbone et de faibles quantités d'hydrocarbures. Les polyéthylènes sont cependant d'excellents isolant électriques et sont donc utilisés comme isolant de câbles ou comme fils.
- Les polyoléfines étant cristallines, elles présentent un important retrait au moulage.

Le polyéthylène étant issu du pétrole, on cherche à l'associer à des polymères biodégradables afin de consommer moins de ressources fossiles et d'obtenir un matériau de substitution ayant des propriétés équivalentes, voire meilleures (Trotignon et al., 2002).

2.3.3 Recyclage et Dégradation

Vu l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène pose de sérieux problèmes d'environnement et le problème de sa dégradation ou de son recyclage est posé. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules de PE mais elles ne peuvent le

faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et l'on comprend alors que cela prenne du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques. Pour les sacs plastiques, une des solutions possibles est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement éliminées.

En ce qui concerne le recyclage, il est souvent à peu près le même pour toutes les polyoléfinés. Les plastiques post-consommation sont soumis à une vérification de qualité, puis lavés pour en éliminer toute impureté résiduelle. Par la suite, ils sont broyés, séchés et transformés en granulés ou en flocons. Ces derniers redeviennent de la matière première pour la fabrication de nouveaux produits.

2.4 Les Mélanges de Polymères immiscibles

Depuis plusieurs années, les mélanges de polymères sont très étudiés du fait de leur portée commerciale croissante. En effet, mélanger des polymères est une méthode peu coûteuse et permet d'élargir la gamme des propriétés des matériaux. Il est plus intéressant d'utiliser cette technique plutôt que de synthétiser de nouvelles macromolécules, ce qui est plus long et plus coûteux.

Les mélanges de polymères sont de deux types : miscibles ou immiscibles. La plupart sont immiscibles et donnent donc des matériaux multiphasés et offrent des possibilités de synergie d'un point de vue des propriétés.

2.4.1 Thermodynamique

Du point de vue thermodynamique, la miscibilité se traduit par les deux inégalités suivantes (Kausch, Keskkula, & Paul, 2001) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 (\Delta G)}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

où ΔG est la variation de l'énergie libre ($G_{\text{mélange}} - G_{\text{composants initiaux}}$), ΔH , la variation d'enthalpie de mélange, T , la température, ΔS , la variation d'entropie de mélange et ϕ_i , la fraction volumique du composant i . Ces deux équations qui traduisent la miscibilité, signifient que d'une part, l'énergie libre du mélange doit être inférieure à celle des constituants de départ et que d'autre part, cette énergie libre de mélange est un minimum de la fonction ΔG . Pour un mélange de polymère, l'affinité entre deux chaînes d'espèce différentes est faible, aussi préfèrent-elles se retrouver entre chaînes du même type. La variation d'enthalpie ΔH apporte donc une contribution positive à ΔG . L'entropie de mélange est en général plus grande que l'entropie des composants séparés : ΔS donne une contribution négative à ΔG . Cependant cette contribution, pour la plupart des mélanges de polymères, n'est pas assez grande pour contre-balancer la variation d'enthalpie ce qui entraîne un ΔG positif et donc un mélange immiscible.

2.4.2 Mélanges immiscibles préparés par voie fondue

Les mélanges de deux polymères sont généralement préparés dans des mélangeurs internes ou dans des extrudeuses. Comme ces mélanges sont immiscibles, ils présentent deux types possibles de structures (morphologies) : celle du type matrice/phase dispersée sous forme de gouttes ou celle du type système co-continu. Le premier type de morphologie consiste en une phase continue, appelé matrice, d'un matériau A avec des gouttes du matériau B dispersée dans A et non connectées entre elles. La morphologie co-continue est un enchevêtrement des deux phases A et B. Le type de morphologie dépend de la proportion des matériaux A et B et des conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, rapport des viscosités des deux constituants, etc.). La Figure 2-6 illustre les différentes morphologies que l'on peut obtenir en fonction de la concentration en polymère B. En partant de la gauche, à concentration 0 de matériau B, on a d'abord une phase dispersée de B dans A. Puis, lorsque la proportion de B devient assez grande, on passe à

une morphologie co-continue puis lorsque l'on continue à augmenter la quantité de B dans le mélange, on passe à une phase dispersée de A dans B (Favis, Paul, & Bucknall, 2000).

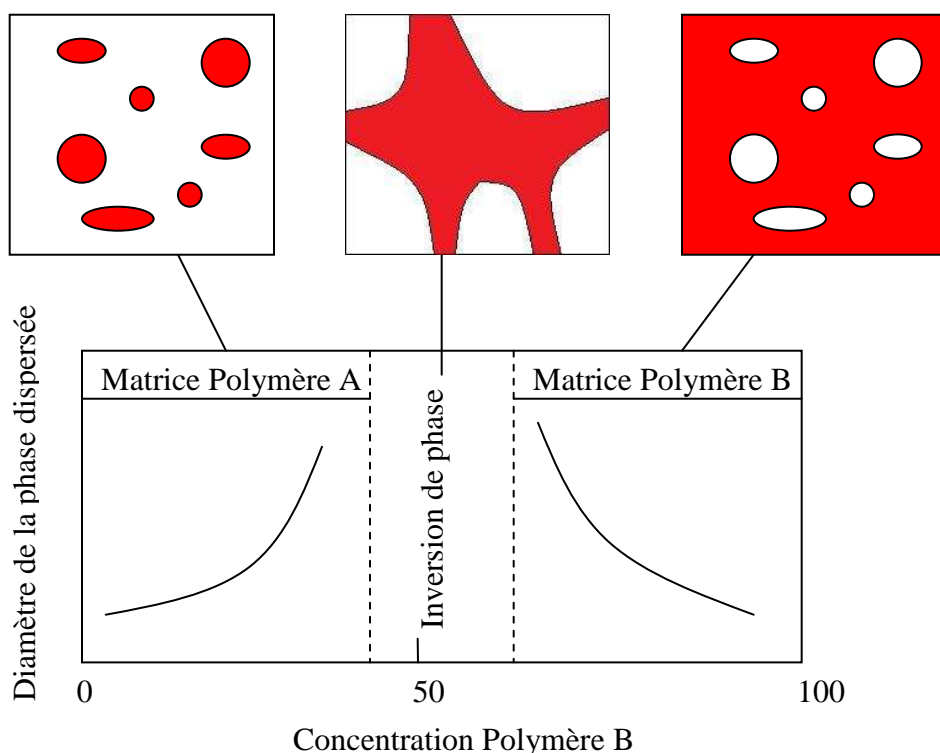


Figure 2-6 : Morphologies des mélanges de polymères à deux composants en fonction de la composition

L'interface qui existe entre deux matériaux immiscibles résulte d'un équilibre entre deux forces qui s'opposent : l'enthalpie de mélange tend à séparer les constituants des mélanges alors que l'entropie tend à les mélanger pour maximiser le nombre de configurations possibles du système. L'interface est donc une zone de transition entre les deux matériaux constituant le mélange qui permet de maximiser l'énergie libre du système.

On s'intéresse plus, dans notre cas, aux mélanges matrice/phase dispersée compte tenu du fait que c'est avec ce type de mélange que l'on va travailler au cours de ce projet (le TPS étant la phase dispersée). Le contrôle de la chimie de l'interface ainsi que de la morphologie sont des paramètres déterminants lors du développement de ces nouveaux matériaux. En effet, lors de la mise en œuvre, on peut obtenir une grande variété de tailles et de forme de la phase dispersée car cette dernière est déformable. Ces formes (sphériques,

ellipsoïdes, fibres, etc.) sont le résultat d'un équilibre dynamique existant entre les phénomènes de déformation-désintégration d'une part et de la coalescence d'autre part.

2.4.2.1 Déformation et désintégration

Lorsqu'une gouttelette d'un liquide, initialement sphérique, se trouve suspendue dans un autre liquide et est soumise à des contraintes telles que le cisaillement ou l'élongation, elle se déforme et se casse en plusieurs autres gouttelettes plus petites (Utracki, 1989). Le modèle de déformation en cisaillement simple d'une goutte de liquide newtonien dans un autre liquide newtonien a été proposé par Taylor (Taylor, 1932, 1934). Cette déformation est gouvernée par le rapport de viscosité, le type d'écoulement et le nombre capillaire Ca tel que donné ci-après :

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma}$$

où η_m est la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, R , le rayon de la gouttelette et σ la tension interfaciale. (σ/R) représente les forces de la tension interfaciale qui tendent à maintenir la gouttelette intacte et $(\eta_m \dot{\gamma})$, la contrainte imposée par l'écoulement qui tend à déformer la gouttelette. Lorsque Ca dépasse une certaine valeur à cause des forces visqueuses élevées, la goutte devient instable et se désintègre.

Taylor a exprimé la déformation D de la gouttelette par la relation suivante :

$$D = \frac{L - B}{L + B}$$

où L est la longueur de l'axe majeur de la gouttelette et B l'axe mineur. A la rupture, Taylor a montré que D est égal à 0,5. Il aussi défini un nombre adimensionnel E , fonction de Ca et des rapports de viscosité p entre la matrice et la phase dispersée :

$$E = Ca \frac{19p + 16}{16p + 16}$$

A la rupture de la goutte, E vaut théoriquement 0,5 et Taylor prédit que la rupture n'a pas lieu si p est supérieur à 2,5. Cependant, ces équations ne sont valables que pour des liquides newtoniens, elles ne tiennent pas compte de la coalescence.

La morphologie d'un mélange contenant une ou plusieurs phases dépend également de l'histoire mécanique qu'il a subie au cours de sa mise en forme. Le type d'écoulement a un effet important sur la déformation des gouttelettes. Taylor (Taylor, 1932, 1934) et Grace (Grace, 1982) ont étudié son influence et ont rapporté les résultats suivants illustré par la Figure 2-7 :

- L'écoulement élongationnel est plus efficace pour désintégrer les gouttelettes que le cisaillement simple. En effet, il dépend moins du rapport des viscosités.
- Les gouttelettes ne sont pas brisées quand Ca est inférieur à une valeur critique Ca_{crit} .
- La déformation et la désintégration sont facilitées par un rapport de viscosité allant de 0,25 à 1.

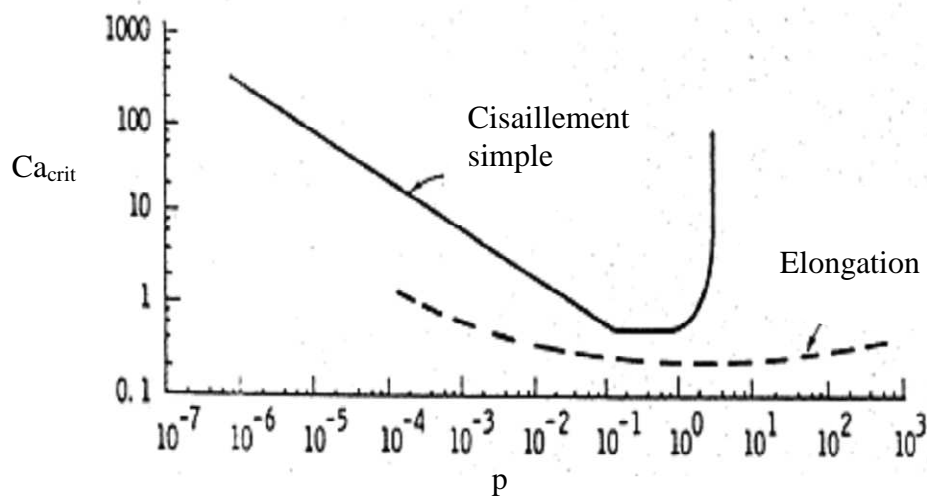


Figure 2-7 : Nombre capillaire critique de déformation d'un gouttelette en fonction de p dans un écoulement en cisaillement simple et élongationnel (Grace, 1982)

Pour des systèmes binaires newtoniens, des études ont montrés une dépendance en U entre Ca et p (Karam & Bellinger, 1968). La désintégration est possible quand $p > 3,8$ en cisaillement simple.

Toujours lors de l'étude de deux liquides newtoniens, Rumscheit et Mason (Rumscheidt & Mason, 1961) ont observé les modes de déformation et de rupture d'une goutte sphérique dans un écoulement élongationnel et en cisaillement simple. Deux types de mécanismes sont responsables de la dispersion d'un liquide dans un autre. Le premier nommé « drop splitting » (scission de la goutte) est favorisé par un écoulement en cisaillement.

Le deuxième mécanisme, appelé « thread break up », est la désintégration d'un fil fin en de petites gouttelettes et est favorisé par un écoulement élongationnel. Ces deux mécanismes sont illustrés par la Figure 2-8 :

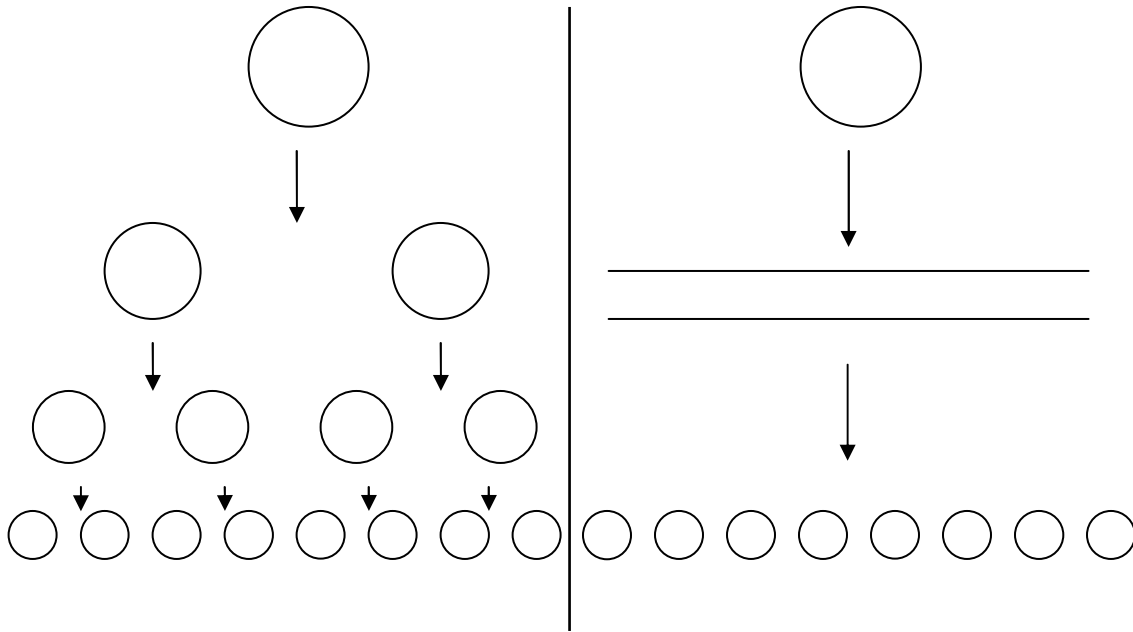


Figure 2-8 : Schéma représentant les différents mécanismes de dispersion. A gauche, la scission des gouttelettes, à droite, la rupture d'un fil.

Le mécanisme « thread break up » est causé par l'instabilité capillaire d'un fil de liquide cylindrique dans un autre liquide (Favis et al., 2000). Rayleigh (Rayleigh, 1879), puis Tomotika (Tomotika, 1935) ont étudié cette instabilité. Il a été montré que le fil cylindrique se déforme par distorsions sinusoïdales. Cette distorsion augmente avec le temps de façon exponentielle selon la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt)$$

où α est l'amplitude de distorsion au temps t , α_0 , l'amplitude initiale et q le taux de croissance de la distorsion qui dépend de plusieurs paramètres définie par Tomotika dont la tension interfaciale, la viscosité de la matrice à taux de cisaillement nul, R_0 , le rayon initiale du fil, etc. Tomotika a estimé que la rupture du fil se produit quand $\alpha = 0,82 R_0$.

Le phénomène de « thread break up » est en compétition avec le mécanisme de déformation par « end pinching » (pincement de bouts), observé par Stone *et al.* (Stone, Bentley, & Leal, 1986), est qui est une désintégration d'un fil en débutant par les extrémités. Une matrice plus visqueuse tendrait à contrer ce phénomène, très sensible au rapport L/D et au rapport des viscosités.

Il est à noter ici que les différentes théories concernant les mélanges concernent des liquides newtoniens et ne tiennent pas compte de la coalescence, de la composition, de la nature de l'écoulement dans l'extrudeuse, ni de la nature viscoélastique des polymères pendant la mise en œuvre. Aucune théorie capable de décrire complètement la déformation des gouttelettes dans des mélanges de polymères n'existe pour le moment.

2.4.2.2 Coalescence

La coalescence peut être divisée en deux catégories : dynamique et statique. La coalescence dynamique est induite par l'écoulement et est gouvernée par la mobilité interfaciale. La coalescence statique, quant à elle, est un processus lent pendant laquelle la structure phase dispersée/matrice devient plus grossière. C'est le résultat de la tendance du système à vouloir minimiser son énergie libre par la diminution de l'aire interfaciale entre les composants. La cinétique de la coalescence peut être divisée en quatre étapes :

- Au départ, approche des gouttelettes
- Déformation due aux forces axiales et de drainage de phase matrice entre les gouttelettes
- Déchirement du film de phase matrice et création d'un trou dans la section la plus mince
- Fusion des deux gouttes, formation de la goutte coalescée.

Les trois premières étapes sont les plus lentes et sont celles qui vont influencer le plus la cinétique de coalescence. La fusion est très rapide et peut être négligée (Plochocki, Dagli, & Andrews, 1990).

La coalescence peut être influencée par un taux de cisaillement élevé, ainsi qu'une faible viscosité de la matrice, de hautes tensions interfaciales entre les deux phases, une faible taille de phase dispersée, l'anisotropie de la forme de la phase dispersée et un faible taux de déformation. Elle peut être retardée par l'ajout d'agent interfacial et/ou par une isotropie de la phase dispersée (White, Coran, & Moet, 2001).

La coalescence, dans un cisaillement simple, peut être décrite par l'équation de Smoluchowski (Favis & Willis, 1990) :

$$K_1 = \frac{4}{\pi} P \dot{\gamma} \phi$$

où K_1 est la constante de taux de coalescence, P , la probabilité d'une collision résultant en une coalescence, $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, et ϕ , la fraction volumique de la phase dispersée. Ce modèle donne le nombre total de collisions par unité de temps, mais sans tenir compte de la composition ou de la possibilité de collision de plus de deux particules. Tokita (Tokita, 1977) a développé un modèle qui prend en considération l'effet de la composition. Il s'est basé sur le fait que le mélange implique des cycles de désintégration et de coalescence des particules dispersées et a estimé le taux de désintégration par :

$$K_2 = \frac{\eta_m \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6v/d}$$

où η_m représente la viscosité de la matrice, E_{DK} , l'énergie de désintégration, v , la tension interfaciale, d , le diamètre de la particule et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. A l'état d'équilibre

($K_1 = K_2$), on peut déterminer le diamètre d de la particule à l'équilibre par l'équation suivante :

$$d \approx \frac{24P\varphi v}{\pi\sigma_{12}} \left(1 + \frac{4P\varphi E_{DK}}{\pi\sigma_{12}} \right)$$

où σ_{12} est la contrainte de cisaillement ($\eta_m \dot{\gamma}$).

2.5 Les Mélanges TPS/Polyéthylène

Le but du mélange entre le PE et l'amidon thermoplastique est de remplacer une partie de ce polymère classique par un polymère issu de ressources renouvelables, afin de limiter l'exploitation des ressources fossiles. On souhaite également obtenir un matériau possédant des propriétés semblables voire meilleures à celles du HDPE. Un certain nombre de travaux ont déjà été publiés sur le sujet (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Bikiaris et al., 1998; Rodriguez-Gonzalez et al., 2003). Cependant, mélanger du HDPE avec du TPS permet de diminuer l'hydrophilicité et d'augmenter les propriétés mécaniques de ce dernier. Lorsque ces deux matériaux sont mélangés, ils forment un mélange de polymères immiscibles avec une tension interfaciale importante. Hors il est admis aujourd'hui que contrôler l'interface et la microstructure est la clé afin d'obtenir de nouveaux matériaux à hautes performances (Paul, 1978).

Au sein de ce laboratoire, les mélanges sont réalisés grâce à un procédé breveté associant deux extrudeuses (une mono-vis et une bi-vis) permettant de réaliser les mélanges en une seule étape (Rodriguez-Gonzalez et al., 2003). Les auteurs ont montré que cette technique permettait d'obtenir des mélanges présentant un niveau d'anisotropie plus élevé que dans le cas d'un procédé en plusieurs étapes due à la combinaison de la coalescence et de la déformation des particules pendant le mélange en fondu. Le TPS constitue la phase dispersée du mélange tandis que le HDPE en est la matrice. Le TPS est produit avec une quantité de glycérol élevée afin d'obtenir un mélange suffisamment fluide pour engendrer

le phénomène de déformation de phase-désintégration nécessaire à la déformation de la morphologie (Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2004).

Les composés TPS et PE étant non miscibles entre eux, la morphologie de ces mélanges présente de grosses tailles de phase dispersée, inhomogènes, comme le montre la Figure 2-9.

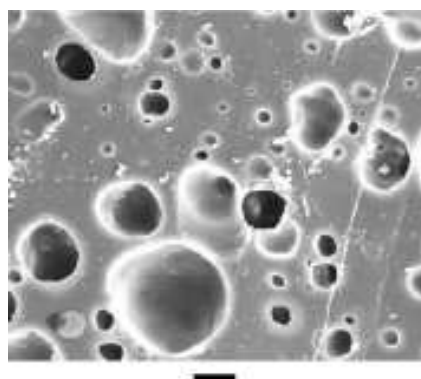


Figure 2-9 : Micrographie MEB d'un mélange LDPE (70%)/TPS (30%). La barre noire en dessous de l'image représente 10 μm (Rodriguez-Gonzalez et al., 2003).

Sur cette figure, on peut voir que les particules de TPS présentent différentes tailles et des déformations (Rodriguez-Gonzalez et al., 2003). Leurs propriétés sont également relativement faibles. Pour améliorer la dispersion et renforcer l'interface des deux matériaux, la compatibilisation de l'interface à l'aide d'agents interfaciaux (ou tensioactifs) sera utilisée.

2.6 Les Compatibilisants

2.6.1 Généralités

Les compatibilisants ou agents interfaciaux (tensioactifs) sont en général des copolymères. Ils sont soit ajoutés directement dans le mélange, soit synthétisés *in situ* lors de la mise en forme. Ils tendent à migrer à l'interface des phases et ont entre autre comme effets :

- De faire diminuer la tension interfaciale entre les deux phases
- De faire diminuer la taille des domaines de la phase dispersée
- D'améliorer l'adhésion entre les différentes phases du matériau

Comme ces agents sont généralement assez coûteux, on cherche donc un compromis entre en utiliser le moins possible tout en conservant des propriétés satisfaisantes. La structure chimique de ces agents est donc très importante quant à leur efficacité. Plusieurs études, basées sur une approche thermodynamique, ont même permis de déterminer les facteurs influençant l'efficacité des agents interfaciaux (Hong & Noolandi, 1984; Noolandi & Hong, 1982) :

- Le poids moléculaire de l'agent interfacial et des blocs,
- La composition de l'agent interfacial,
- L'architecture de l'agent interfacial,
- Le poids moléculaire des homopolymères constituant le mélange
- Les propriétés viscoélastiques des matériaux

Il existe différents types de copolymères : statistiques (random), alternés, diblocs, triblocs, greffés, en étoile, comme le montre la Figure 2-10.

ABAABABAAAABABAAABABABABABABAAAABA

Copolymère statistique (random)

ABABABABABABABABABABABABABABABAB

Copolymère alterné

AAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBBBBBBBB

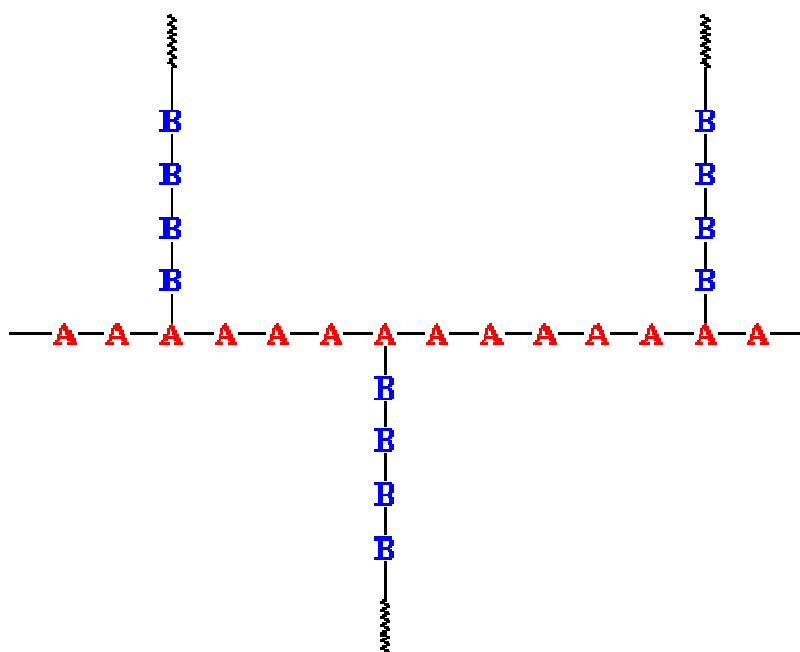
Copolymère dibloc (composition égale ou non)

AAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBAAAAAAAAAAAAA

Copolymère tribloc à deux composants

AAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBCCCCCCCCCCCCC

Copolymère tribloc à trois composants



Copolymère greffé

Figure 2-10 : Schéma représentant les différents types de copolymères existants

Ces agents interfaciaux sont généralement de poids moléculaires assez faibles en comparaison aux composés du mélange afin de faciliter leur migration au sein du mélange. Cependant, ils doivent également avoir un poids moléculaire suffisamment élevé pour bien

adhérer aux différentes phases du mélange (enchevêtrement). Il a déjà été constaté que l'utilisation d'agent interfacial pour un mélange de deux composés améliorerait de façon significative la morphologie et les propriétés mécaniques (Cigana & Favis, 1998; Lepers, Favis, & Tabar, 1997; Li & Favis, 2002; Liang, Favis, Yu, & Eisenberg, 1999; Lomellini, Matos, & Favis, 1996; Matos, Favis, & Lomellini, 1995; Polizu, Favis, & Vu-Khanh, 1999; Taguet et al., In press; Willis & Favis, 1988). La Figure 2-11 montre un exemple de mélange de polymères polystyrène/polyméthylméthacrylate (PS 70%/PMMA 30%) non compatibilisé et compatibilisé avec 5% d'un agent interfacial dibloc styrène-méthylméthacrylate (SM) (Macosko et al., 1996).

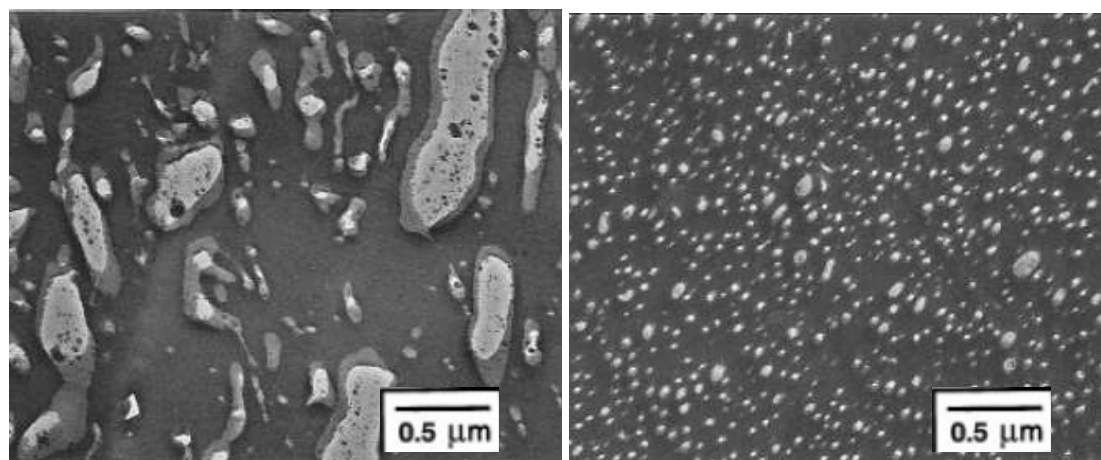


Figure 2-11 : Micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) d'un mélange PS/PPMA (a) non compatibilisé et (b) compatibilisé avec 5% de SM (Macosko et al., 1996).

Ces micrographies permettent de constater que la présence de l'agent interfacial entraîne une diminution du diamètre des gouttes de la phase dispersée, en plus d'en homogénéiser la taille.

La courbe d'émulsion est un outil très utile qui permet de mesurer l'efficacité d'un copolymère à émulsifier un mélange. Cette courbe montre l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la quantité de copolymère ajoutée au mélange (Favis, 1994; Matos et al., 1995; Willis & Favis, 1988; Willis, Favis, & Lunt, 1990). Cette courbe a une allure tout à fait caractéristique et commence par une diminution important de la taille de

particules de la phase dispersée suivie par l'obtention d'une valeur d'équilibre lorsqu'une concentration critique C_{crit} est atteinte, comme le montre la Figure 2-12. En effet, l'introduction d'un copolymère permet de réduire la coalescence et la tension interfaciale entre les deux composés du mélange (Lepers et al., 1997) ce qui a pour conséquence une diminution de la taille de particules de la phase dispersée (Taylor, 1932, 1934).

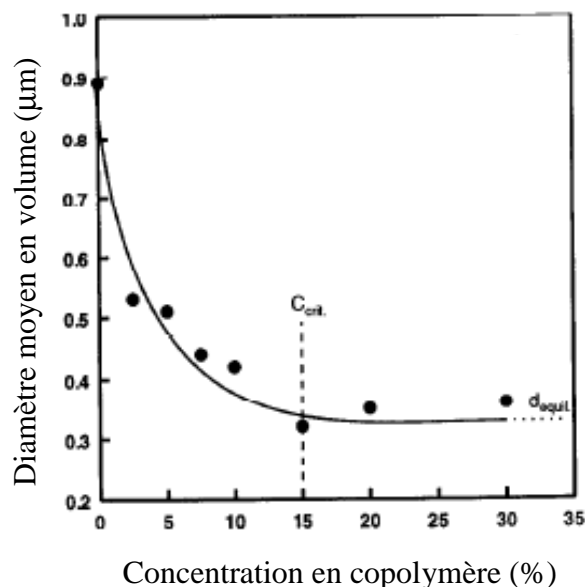


Figure 2-12 : Courbe d'émulsion d'un mélange PS(90%)/EPR(10%) compatibilisé avec un agent interfacial tribloc hydrogéné styrène-éthylène butylène-styrène (Matos et al., 1995).

La courbe d'émulsion permet également d'estimer la quantité de copolymère nécessaire pour atteindre la saturation de l'interface en agent interfacial. En faisant l'hypothèse que tout le copolymère est à l'interface, il est possible de calculer l'aire occupée par molécule de copolymère ou son inverse, la densité de copolymère à l'interface (nombre de chaîne de copolymère par nm^2).

Comme précisé plus haut, la présence d'un copolymère à l'interface a aussi comme conséquence une meilleure adhésion entre les deux phases. Un meilleur enchevêtrement entre les chaînes des composants du mélange permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques (en traction ou en résistance à l'impact) comme le montre la Figure 2-13 :

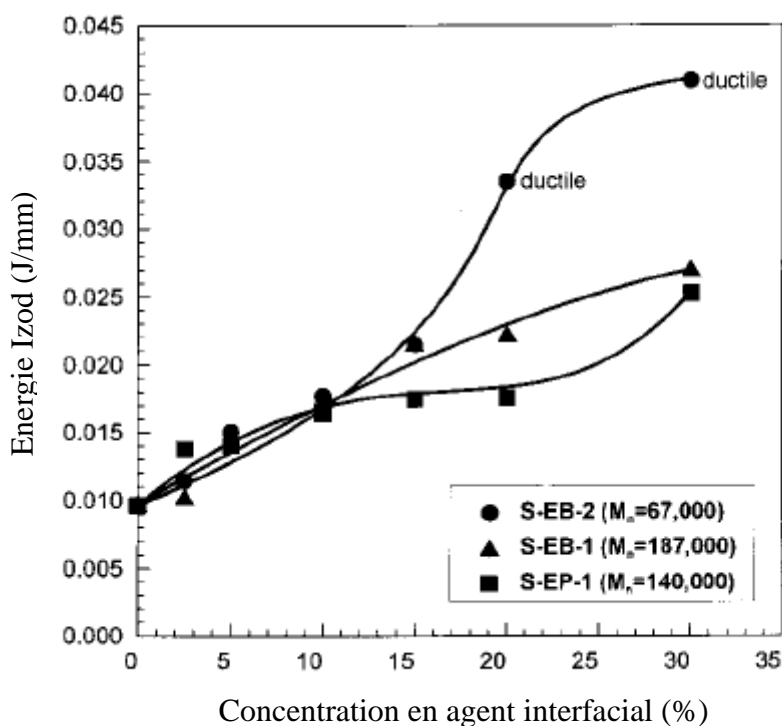


Figure 2-13 : Energie d'impact Izod obtenue en fonction de la concentration en copolymère pour un mélange 80%PS/20%EPR compatibilisé avec différents : (●) S-EB-2 dibloc, (▲) S-EB-1 dibloc et (■) S-EP-1 tribloc

Sur la Figure 2-13, on peut voir les résultats obtenus pour un mélange 80%PS/20%EPR compatibilisé avec différents copolymères (Polizu et al., 1999). Lorsque les mélanges ne sont pas compatibilisés, on peut voir que cette énergie est à environ 0,010 J/mm. Cette énergie peut atteindre jusqu'à 0,040 J/mm lorsque le mélange est compatibilisé. On peut même voir sur cette figure l'influence du type de copolymère et du poids moléculaire sur les propriétés (à savoir que pour un même dibloc, un poids moléculaire plus faible entraîne de meilleures propriétés et que pour un tribloc, les propriétés sont plus faibles).

Ces résultats suggèrent que la densité de copolymère à l'interface (qui dépend du poids moléculaire) et la saturation à l'interface sont des paramètres clés dans l'amélioration des propriétés mécaniques.

En ce qui concerne l'amidon thermoplastique, les agents interfaciaux utilisés sont synthétisés directement à l'interface avec de l'anhydride maléique et sont détaillés dans la partie suivante.

2.6.2 Les agents interfaciaux greffés avec de l'anhydride maléique

Il a été vu précédemment que lorsque l'on mélange du TPS avec le polyéthylène, on obtient une inhomogénéité en taille de particules de phase dispersée due à une tension interfaciale trop élevée. Cependant il est possible de diminuer cette tension interfaciale et donc d'améliorer la qualité du mélange en ajoutant à ce dernier un agent interfacial tel que le polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (PE-g-MA) (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Bikiaris et al., 1998; Sailaja, R.R.N. & Chanda, 2000; Taguet et al., In press; Wang, Y. J., Liu, & Sun, 2004). Le copolymère est formé *in situ* par réaction des groupements chimiques MA avec le TPS (avec les groupements hydroxyles de l'amidon ou du glycérol) au cours du mélange. Il est plus avantageux d'utiliser un compatibilisant réactif d'un point de vue économique. En effet, la synthèse séparée coûteuse du copolymère n'est pas nécessaire. L'efficacité d'un copolymère, c'est-à-dire sa capacité à émulsifier le mélange dépend entre autre de son poids moléculaire, de la composition et de l'architecture moléculaire de ce copolymère (Hong & Noolandi, 1984; Noolandi & Hong, 1982). En effet, il est nécessaire non seulement que le copolymère aille se loger à l'interface des deux composés mélangés mais les segments doivent être également suffisamment longs afin que les forces de cohésion soient assez importantes pour les ancrer solidement dans le domaine qu'ils pénètrent (interpénétration des chaînes entre elles) (Paul, 1978). De plus, afin que le copolymère se forme bien pendant le procédé d'extrusion, il est nécessaire :

- Que le copolymère se forme rapidement (temps de résidence en extrudeuse : 1 à 3 minutes). Les fonctions chimiques doivent être donc très réactives et nombreuses.
- Que le copolymère puisse atteindre l'interface. Il faut donc un mélange intense dans l'extrudeuse pour créer suffisamment d'aire interfaciale.

- Que le copolymère, une fois formé, soit stable.

Ces nombreuses conditions entraînent quelques désavantages. En effet, compte tenu du peu de temps de résidence dans l'extrudeuse, certaines fonctions chimiques n'ont pas le temps de réagir ou encore ne trouve pas leur chemin vers l'interface.

On peut voir sur la Figure 2-14 la courbe d'émulsion d'un mélange amidon thermoplastique (28% de glycérol)/polyéthylène 20%/80% (fractions massiques) dans lequel on ajoute graduellement du PE-g-MA (Taguet et al., In press). On constate que le diamètre moyen en volume d_v diminue et atteint une valeur minimum. (Lepers et al., 1997; Liang et al., 1999; Taylor, 1932, 1934). La concentration critique (Favis, 1994; Lomellini et al., 1996) obtenue (flèche noire) est la concentration à laquelle l'interface est saturée en copolymère et est notée C_{crit} . Si l'on continue d'ajouter du copolymère au-delà de C_{crit} , il y aura formation de micelles de copolymère au sein de la phase matrice (PE) et la taille des particules de TPS n'évoluera plus (Hong & Noolandi, 1984; Israels et al., 1995; Noolandi & Hong, 1982; Vilgis & Noolandi, 1990).

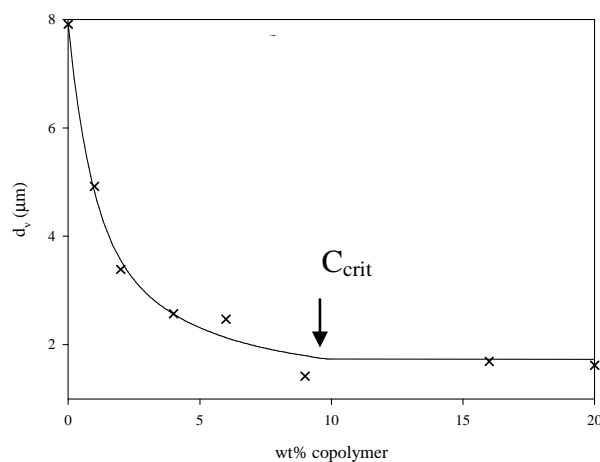


Figure 2-14 : Diamètre moyen en volume des particules de la phase dispersée en fonction de la quantité de copolymère PE-g-MA ajoutée dans un mélange TPS/HDPE (20%/80%)

La meilleure adhésion entre les deux phases entraîne également de meilleures propriétés mécaniques. Il a été montré, lors de l'utilisation de LDPE-g-MA comme compatibilisant d'un mélange LDPE/TPS, une réduction du module d'Young et une amélioration de l'élongation à la rupture (propriété en traction) (Sailaja, R.R.N. & Chanda, 2000; Sailaja, R. R. N., Prasad Reddy, & Chanda, 2001). Ces améliorations sont attribuées à l'augmentation de la flexibilité de la chaîne du TPS après compatibilisation.

Dans un des articles cités précédemment (Taguet et al., In press), il a été montré, grâce à l'équation de Harkin (Harkins, 1941; Harkins & Felman, 1922; Hobbs, Dekkers, & Watkins, 1988; Torza & Mason, 1970), que la partie riche en glycérol du TPS migre à l'interface et joue le rôle de lubrifiant. On a donc, sans même rajouter de copolymère, une bonne adhésion et donc des propriétés mécaniques acceptables pour ces matériaux (Taguet et al., In press) bien qu'elles soient encore loin de celles du PE pur. Lorsque le copolymère est ajouté (PE-g-MA), la partie anhydride maléique peut réagir avec le glycérol et être retiré de l'interface, ce qui limite l'accumulation de copolymère à cet endroit. Il a également été montré que plus le taux en glycérol est élevé dans le TPS, plus la quantité de copolymère nécessaire pour complètement saturer l'interface est importante. Finalement, après la saturation de l'interface, un double mécanisme intervient à l'interface de la particule de TPS, causé par la présence de la couche de glycérol qui contribue à l'augmentation de l'impact et des propriétés mécaniques de ces mélanges. En effet, la présence du glycérol à cet endroit permet de transmettre le stress de la matrice vers la phase dispersée (Taguet et al., In press). En conclusion de ces travaux, il a été montré qu'un TPS contenant 36% de glycérol donnait les meilleurs résultats lors de la compatibilisation. C'est donc cette quantité de plastifiant qui sera utilisée au cours de cette étude.

Cependant, ces travaux ont aussi montrés qu'une quantité de copolymère était « perdue » dans la phase matrice car il est mélangé avec cette dernière lors du processus d'extrusion. Dans ce cas, il est plus difficile pour le copolymère de migrer à l'interface. Le but de cette étude est donc de déterminer la structure chimique optimale d'un copolymère qui sera utilisé pour compatibiliser un mélange PE/TPS. Ce polymère doit de plus migrer facilement à l'interface afin de diminuer C_{crit} réduisant ainsi les coûts de production des mélanges. Pour cela, on a choisi de comparer entre eux divers agents interfaciaux. Ces copolymères

présentent sur leur chaîne, une incompatibilité avec la phase PE (phase dans laquelle ils sont introduits) de façon à maximiser la migration du copolymère vers l'interface.

2.6.3 Les compatibilisants utilisés pour l'étude

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, les mélanges TPS/PE seront étudiés. Le PE constituera la phase matrice (80%) et le TPS, la phase dispersée (20%). Plusieurs copolymères de structures chimiques différentes seront testés afin de déterminer lequel est optimal en ce qui concerne la morphologie, les propriétés en traction et en impact. On cherchera une légère immiscibilité de l'agent interfacial avec la phase matrice afin de faciliter la migration à l'interface et d'éviter la perte de ce dernier dans la matrice en PE. La partie anhydride maléique est conservée pour tous les agents interfaciaux utilisés afin de conserver la réaction chimique d'estérification entre le TPS et l'agent interfacial.

2.7 L'Analyse de Cycle de vie

Évaluer les impacts des différents modes de production d'énergie afin de fabriquer un produit est une question des plus actuelles dans le contexte des changements climatiques et des ressources limitées présentes sur Terre.

L'ACV (ACV ou LCA : Life Cycle Assessment) évalue l'impact environnemental d'un produit, d'un service ou d'un système en relation à une fonction particulière et ceci en considérant toutes les étapes de son cycle de vie (Dones & Heck, 2006; Jolliet, Saadé, & Crettaz, 2005; Udo de Haes & Heijungs, 2007). Le but fondamental d'une ACV est de réduire la pression d'un produit sur les ressources et l'environnement tout au long de son cycle de vie, de l'extraction des matières premières jusqu'à son traitement en fin de vie (« cradle to grave », du berceau à la tombe). En limitant les besoins en ressources et en énergie, la chaîne de valeur du produit s'en trouve améliorée (Jolliet et al., 2005).

2.7.1 Historique de l'ACV

La fondation du Club de Rome en 1972 est la première étape du développement de l'ACV. Le concept d'une limite au développement est imposé, basé sur le manque de ressources. Au cours des 20 années suivantes, cette limite se confirme mais se manifeste particulièrement par l'incapacité de l'environnement à absorber les émissions polluantes.

Les premiers bilans (1975) ont été réalisés d'un point de vue énergétique mais par la suite, il est devenu évident d'y intégrer l'ensemble des émissions dans l'air, l'eau et le sol.

Trois organisations participent au développement des ACV : l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), la Société de Toxicologie et Chimie Environnementale (SETAC) et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). L'ISO élabore des normes internationales et en a publié plus de 350 sur l'environnement. Les normes 14000 sont développées entre autres pour l'ACV (14040, 14041, 14042 et 14043). Dernièrement, en 2006, l'ISO a adopté deux nouvelles normes (14040 révisée et 14044) qui remplacent les précédentes afin de faciliter la lecture des normes relatives à l'ACV. La SETAC offre sur le plan scientifique et ce, dès le début des années 1990, un système d'échange dans le domaine des ACV et contribue aux différents développements méthodologiques par le biais de groupes de travail (1995). Enfin, en 2002, une initiative pour le cycle de vie (Life Cycle Initiative) est lancée par la SETAC et le PNUE et sert de cadre institutionnel pour le développement des méthodes d'ACV.

2.7.2 Les étapes de l'ACV

D'après les définitions des normes ISO et SETAC, l'ACV peut être considéré comme un processus itératif constitué de quatre étapes comme montré par la Figure 2-15.

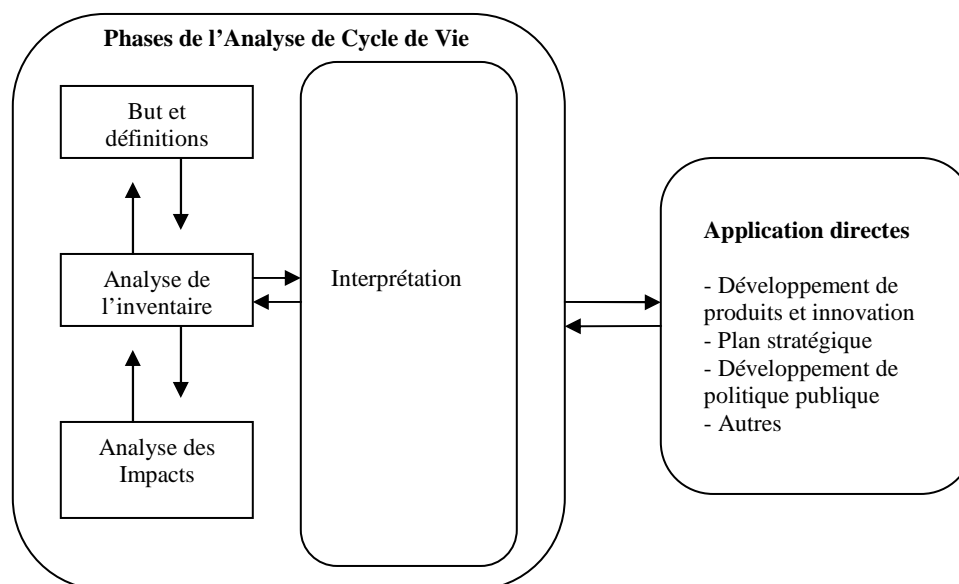


Figure 2-15 : Phases de l'analyse de cycle de vie

La première étape est la définition des objectifs et du système (ISO 14041). Elle permet de poser le problème, de définir les objectifs et le champ d'étude. Cette étape doit refléter la raison de l'analyse (impacts, amélioration du produit, choix entre deux produits, ...) et détermine également les éléments cruciaux de l'analyse comme la fonction du système, les hypothèses faites ou les limites considérées.

La deuxième étape est l'analyse de l'inventaire du cycle de vie (ISO 14041). Cette étape consiste à répertorier tous les flux entrants et sortants du système d'étude (émissions polluantes, extractions de matières premières, ...). Là aussi, il est possible que le manque de données concernant certains flux conduisent à poser diverses hypothèses qu'il est important de vérifier par la suite.

La troisième étape est l'analyse des impacts environnementaux (ISO 14042) qui vise à transformer des flux (définis lors de l'étape précédente) en une série d'impacts clairement identifiables (données, classification, dommages, ...). Cette partie est généralement réalisée par un logiciel car elle est longue et fastidieuse à faire à la main. Au cours de notre étude, c'est le logiciel SimaPro qui sera utilisé. Différentes méthodes de calcul d'impact sont disponibles parmi lesquelles la méthode de calcul d'impact IMPACT 2002+, la méthode utilisée au cours de cette étude.

Enfin, la quatrième et dernière étape est l'interprétation et consiste à tirer des conclusions sûres de l'analyse ainsi que d'en expliquer les limites et les incertitudes liées aux hypothèses de départ qui sont également critiquées.

De récents articles ont remis en question l'utilité des Biopolymères/Polymères biodégradables stipulant que leur fabrication coûtent plus chers en énergie et en impacts environnementaux que celle des polymères classiques issus du pétrole (Gerngross, 1999). Cependant leur étude ne se basait que sur l'analyse d'une catégorie de bioplastiques (les PHA). Depuis leurs parutions, de nombreuses études ACV ont été réalisées et remettent en cause les conclusions données par ces articles.

En effet, il a été prouvé par la suite que les PHA ne sont pas de si mauvais candidats si on les compare à d'autres polymères classiques comme le PE, le PET ou le PS. Tout dépend des limites prises en compte pour l'ACV (Narayan & Patel, 2004), de la catégorie d'impact observée (changements climatiques ou ressources non renouvelables...). De plus, il n'y a pas que cette catégorie de biopolymères à regarder. Il y a d'autres biopolymères qui ont fait leur apparition sur le marché qu'il est aussi utile de considérer.

En effet, plus récemment, des études ont été faites en considérant divers matériaux biodégradable comme l'amidon et les polyesters tels que le PBS, le PBSA, le PBAT, la PCL, le PLA (Bio Intelligence Service, 2007; Narayan & Patel, 2004). En ce qui concerne l'amidon, l'énergie nécessaire pour fabriquer les pellets est 25 à 75% inférieure à celle nécessaire pour fabriquer la même quantité de polyéthylène par exemple. Il en est de même pour les émissions en gaz à effet de serre (20 à 80%). D'après ces études, les matériaux à base d'amidon sont ceux qui fournissent les meilleurs résultats en ACV. Cependant, il faut se montrer critique car de nombreux paramètres sont à prendre en compte et le résultat d'une ACV peut varier de façon significative en fonction de ces paramètres (par exemple la localisation géographique). En effet, en ce qui concerne l'amidon, ce dernier peut provenir de différentes sources. En fonction de ces sources, du lieu géographique de la culture de cette source, de la quantité d'amidon que l'on peut extraire, du lieu de fabrication, etc, l'analyse peut changer de façon significative. La seule référence fiable trouvée sur la production d'amidon, utilisée par toutes les études disponibles dans la littérature, est une référence suisse qui traite l'amidon de pomme de terre (Dinkel, Pohl, Ros, & Waldeck,

1996). Il est cependant difficile de dire si les résultats concernant l'amidon de blé ou de maïs seront similaires à celui de la pomme de terre. De plus, il faut également préciser que les procédés de production et de recyclage des plastiques classiques sont optimisés depuis de nombreuses années alors que ceux des bioplastiques ne le sont pas encore. De ce fait les ACV de ces matériaux risquent d'évoluer rapidement (Bio Intelligence Service, 2007).

Un des objectifs de ce projet est donc de réaliser une ACV sur les mélanges TPS/PE synthétisés dans le laboratoire. Ces mélanges seront comparés au PE pur afin de voir s'ils présentent un intérêt réel pour la préservation de l'environnement.

CHAPITRE 3: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Matériels

Le polyéthylène haute densité (PEHD ou HDPE), du Sclair® PEHD2710, a été fourni par Nova Chemicals. L'amidon de blé et le glycérol pur proviennent d'ADM et de Labmat respectivement. L'amidon est composé de 25% d'amylose et de 75% d'amylopectine. Le glycérol est pur à 99,5% et contient 0,5% d'eau.

Cinq agents interfaciaux différents ont été testés au cours de ce projet :

- le polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique (HDPE-g-MA noté PE-g-MA par la suite), le Fusabond® ME 265D, est fourni par Dupont.
- le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MA), le Eastman® G-3216, est fourni par Eastman.
- les trois autres agents interfaciaux, des Lotader®, sont fournies par Arkema. Ces Lotader® sont 3 Ethylène - Ester Acrylique - Anhydride maléique (Lotader® 3430, TX8030 et 4210). L'ester des Lotader® 3430, TX8030 et 4210 est de l'acrylate de méthyle, de l'acrylate d'éthyle et de l'acrylate de butyle respectivement. Pour des raison de simplicité, ces trois matériaux seront notés PE-Mac-MA, PE-Eac-MA et PE-Bac-MA respectivement. L'ester acrylique et l'anhydride maléique ne sont pas greffés mais distribués de façon aléatoire sur la chaîne d'éthylène. La structure de ces terpolymères est montrée en Figure 3-1 (il est à noter que ce type de copolymère est aléatoire, le schéma de la figure n'étant que pour donner une idée de la structure chimique des terpolymères). La partie anhydride maléique va réagir chimiquement avec les groupements OH du TPS par estérification. La partie ester acrylique de la résine, bien qu'elle ne puisse pas réagir chimiquement avec le TPS, peut générer avec ce dernier des liaisons hydrogènes. De plus, la polarité de ce groupement rend ce matériau immiscible avec la matrice polyoléfine ce qui facilitera la migration de cette résine à l'interface TPS/PE

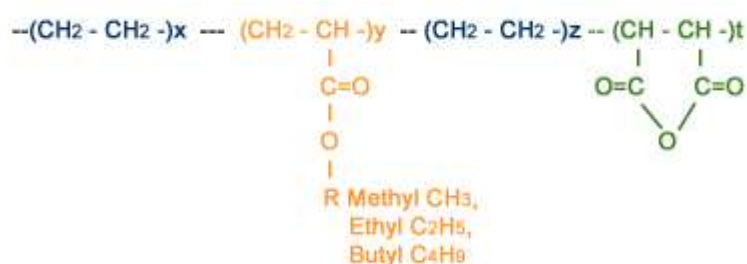


Figure 3-1 : Structure chimique des résines Lotader® : Ethylène – Ester acrylique – Anhydride Maléique

Quelques propriétés de tous ces matériaux sont données dans le Tableau 3-1

Tableau 3-1 : Propriétés des matériaux

Matériel	Densité (g/cm ³)	MFI à 190°C (g/10 min)	Wt.% de l'ester acrylique	Wt.% de MA	Mn; Mw (g/mol)
HDPE	0,951	17	-	-	-
Amidon de blé (Supergell 1203-C, ADM)	1,4	-	-	-	-
Glycérol (Labmat)	1,26				92,09; -
PP-g-MA	-	-	-	~ 3	~ 32000 ; 77000
PE-g-MA	0,95	12	-	3,9	31200; 112500
PE-Mac-MA	0,94	6	15	3,1	12700; 88000
PE-Eac-MA	0,94	3	13	2,8	~ 16800; 92000
PE-Bac-MA	0,94	9	6,5	3,6	11400; 73800

L'amidon, l'eau et le glycérol sont mélangés pour former une suspension utilisée pour les expériences de mélange. Les proportions sont respectées de façon à obtenir un amidon thermoplastique (TPS) contenant 36% de glycérol et ne contenant plus d'eau en fin de production. Ce TPS sera appelé TPS36 et les proportions sont données dans le Tableau 3-2:

Tableau 3-2 : Composition du TPS 36

Code	Wt.% water	Wt.% glycérol	Wt.% amidon
TPS36	23.4	28.1	48.5

3.2 Préparation des mélanges

Les granulés d'amidon sont gélatinisés et plastifiés avec l'eau et le glycérol et mélangés avec le HDPE et le compatibilisant (agent interfacial) en une seule étape d'extrusion. Les mélanges contiennent 80% de HDPE et 20% de TPS. Le compatibilisant est ajouté en différentes quantités basées sur la quantité massique de TPS. La Figure 3-2 représente le système d'extrusion en une seule étape :

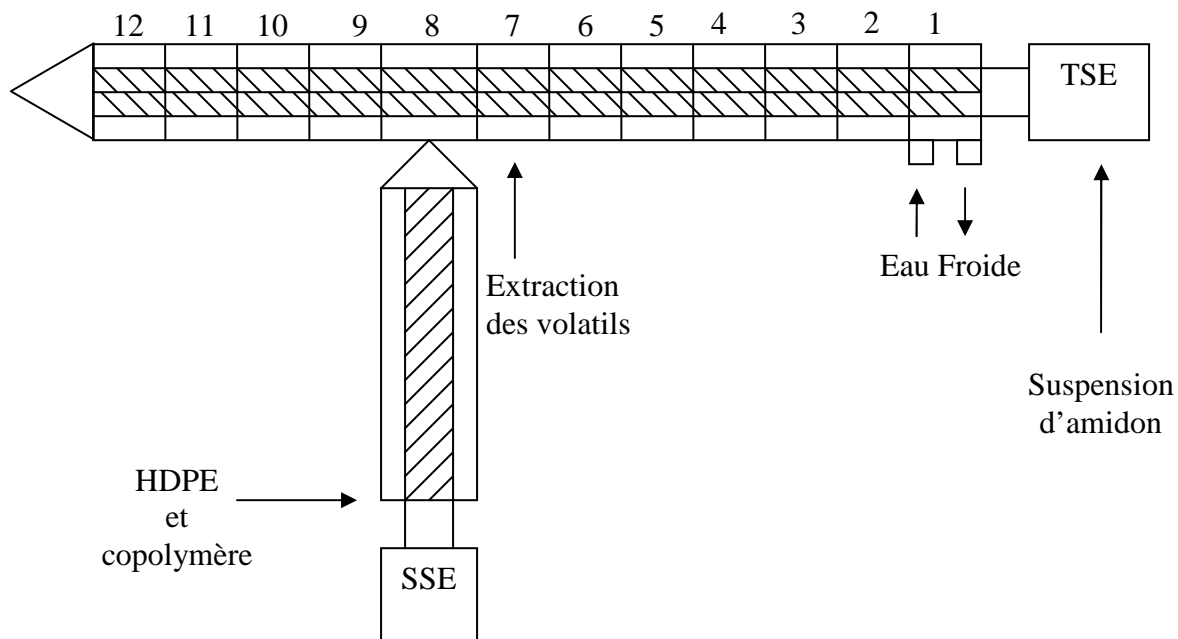


Figure 3-2 : Représentation schématique du système d'extrusion en une étape utilisé pour la préparation des mélanges.

Ce système est composé d'une extrudeuse mono-vis (SSE) connectée à la huitième zone d'une extrudeuse bi-vis (TSE). La TSE est composée de 12 zones. La suspension d'amidon est introduite dans la première zone. L'amidon est gélatinisé et plastifié dans les zones 2 à 7. Les volatils sont extraits dans la zone 7 (ventilation sous vide). Le HDPE fondu et l'agent interfacial sont extrudés dans la SSE et alimentés dans la TSE au niveau de la zone 8. Le mélange du TPS36, du polymère et de l'agent interfacial se fait de la zone 8 à 11. Le mélange est extrudé à travers une filière constituée de trois cylindres parallèles de 3 mm de diamètre dans la zone 12. La vitesse de rotation des vis est de 150 rpm pour la TSE et de 120 rpm pour la SSE et ce pour tous les mélanges. Les extrudats sont refroidis dans l'eau et coupés en granulés d'environ 3 mm d'épaisseur. L'eau contenue dans la suspension d'amidon de départ est en grande majorité extraite dans la zone de ventilation et donc, on peut considérer que le TPS36 final est un mélange de deux composés, l'amidon natif et le glycérol.

3.3 Caractérisation des mélanges

3.3.1 Morphologie (SEM-MEB)

Afin de pouvoir observer les échantillons sous microscope électronique à balayage (MEB-SEM), ces derniers sont dans un premier temps microtomés à -150°C sous azote liquide avec un couteau en verre. Le microtome utilisé est un Leica-Jung RM 2165 équipé d'une cryo-chambre Leica LN 21.

Par la suite la phase TPS36 est extraite des échantillons avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 6N pendant 3 heures. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau et séchés à l'air toute la nuit. Puis, les échantillons sont métallisés avec une couche d'or-paladium et analysés au MEB. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un MEB Jeol JSM 840 avec un voltage de 10kV.

A l'aide des images obtenues, il est possible d'obtenir les courbes d'émulsions des échantillons. Les images sont analysées grâce à une méthode semi-automatique d'analyse d'image qui consiste en une table digitale et un logiciel de correction décrit ailleurs dans la littérature (Favis & Chalifoux, 1987). Pour chaque échantillon, entre 500 et 1000 diamètres ont été mesurés et le logiciel de correction permet d'en déduire d_v , d_s et d_n , le diamètre moyen en volume, en surface et en nombre respectivement. Le logiciel de correction applique la procédure de Saltikov qui tient compte de la polydispersité et du fait que le couteau coupe rarement la phase dispersée au niveau de l'équateur des particules (Saltikov, 1967; Underwood, 1970)

3.3.2 Traction (propriétés d'élongation)

Après extrusion des mélanges, ces derniers sont injectés et moulés en forme d'altères de dimensions $57 \times 9,70 \times 3,05 \text{ mm}^3$ à l'aide d'une presse à injecter Sumitomo SE50S. Afin d'aider au démoulage, un agent cireux, le Struktol TR 016 PE, est ajouté au mélange à hauteur de 0,3%.

Les tests de traction sont effectués selon la norme ASTM D638 avec une machine de traction Instron 4400R à une vitesse de traverse de 50 mm/min. L'élongation à la rupture en % est déterminée à partir des courbes de contraintes en fonction de l'allongement. Au moins huit spécimens de chaque mélange ont été testés et les valeurs moyennes ainsi que la valeur maximale et minimales (barres d'erreurs) ont été collectées.

3.3.3 Test Izod (propriétés de résistance à l'impact)

Après extrusion des mélanges, ces derniers sont injectés et moulés en forme de barres rectangulaires de dimensions 62,10 x 12,40 x 4,62 mm³. Afin d'aider au démoulage, un agent cireux, le Struktol TR 016 PE, est ajouté au mélange à hauteur de 0,3%. Les tests d'impact sont effectués selon la norme ASTM 4812 avec une machine de test d'impact Ceast Resil 25 Izod. Une entaille est réalisée dans chaque échantillon testé avant le test, toujours selon la norme ASTM 4812. Au moins sept spécimens de chaque mélange ont été testés et les valeurs moyennes de l'énergie d'impact de chacun ont été collectées. Les valeurs moyennes ainsi que la valeur maximale et minimales (barres d'erreurs) ont été collectées.

3.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Photoacoustique

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode photoacoustique a été utilisée pour étudier la réaction chimique entre l'amidon ou le glycérol et l'anhydride maléique. Après extrusion, les granulés sont pressés en film à 170°C pour analyses infrarouges. Les analyses FTIR photoacoustiques ont été réalisées avec un spectromètre digital FTS6000 équipé d'une cellule photoacoustique (détecteur MTEC Model 300, MTEC Photoacoustics, inc). Les spectres obtenus présentent l'évolution photoacoustique en fonction du nombre d'onde.

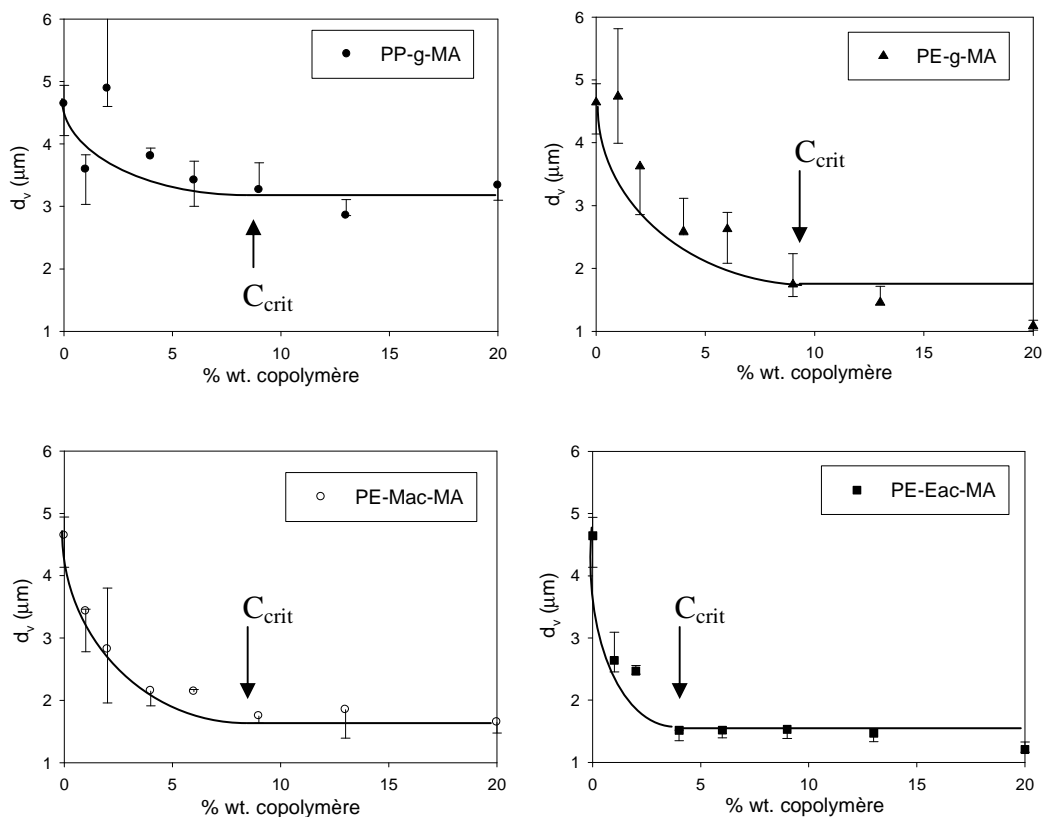
CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Diminution de la taille de la phase TPS avec l'addition de l'agent interfacial

Dans les mélanges binaires immiscibles, la modification de l'interface est nécessaire afin de réduire la tension interfaciale entre les deux composés et amène une diminution significative de la taille de la phase dispersée (Taylor, 1932, 1934). Ceci entraîne une meilleure dispersion de la phase dispersée et de meilleures propriétés mécaniques. Le suivi de l'évolution de la taille des particules de la phase dispersée en fonction de la quantité d'agent interfacial, connu sous le nom de courbe d'émulsion, est un outil très puissant pour déterminer les paramètres clés tels que la concentration critique d'agent interfacial (C_{crit}) nécessaire à la saturation de l'interface ou encore la densité d'aire apparente de copolymère à l'interface (A_{app}) (Favis, 1994; Willis & Favis, 1988; Willis et al., 1990). Les courbes d'émulsion sont généralement caractérisées tout d'abord par une diminution rapide du diamètre moyen de la phase dispersée aux faibles concentrations d'agent interfacial. Cette diminution est ensuite suivie par l'apparition d'un plateau qui correspond à une certaine concentration d'agent interfacial, nommée concentration critique (C_{crit}) (Cigana & Favis, 1998; Favis, 1994; Lomellini et al., 1996). Cette concentration marque le point à partir duquel il n'y a plus de diminution significative de la taille de la phase dispersée. L'interface est saturée en copolymère, la tension interfaciale atteint son minimum et les molécules de copolymère supplémentaires ajoutées se regroupent sous forme de micelles dans la phase matrice (Adedeji, Lyu, & Macosko, 2001; Israels et al., 1995; Macosko et al., 1996; Noolandi & Hong, 1982; Vilgis & Noolandi, 1990).

Les courbes d'émulsion illustrant la diminution du diamètre en volume, d_v , de la phase dispersée de TPS en fonction de la quantité de copolymère ajouté sont reportées à la Figure 4-1. Il est choisi de représenter d_v et non d_n (diamètre moyen en nombre) car ce diamètre tient plus compte des grosses gouttes et donne des données plus faciles à interpréter. d_n et d_v sont tout de même montrés pour un mélange en Figure 4-2 où l'on peut constater que la

tendance est la même pour les deux types de diamètre. On rappelle ici que le copolymère est formé *in situ* par la réaction d'estérification entre les groupements d'anhydride maleique MA de l'agent interfacial et les hydroxyls OH du TPS (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Ramkumar & Bhattacharya, 1997; Wang, S., Yu, & Yu, 2005).



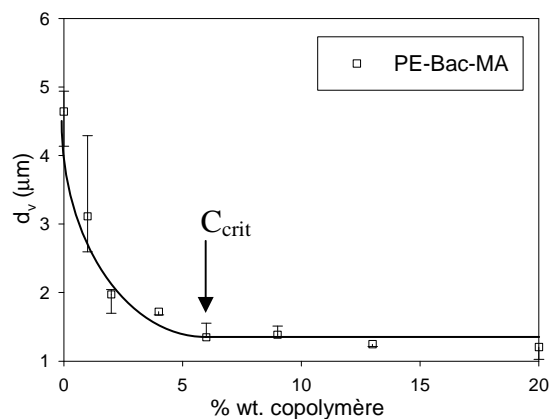


Figure 4-1: Influence de la quantité d'agent interfacial (wt.%) sur le diamètre moyen en volume de la phase dispersée pour des mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

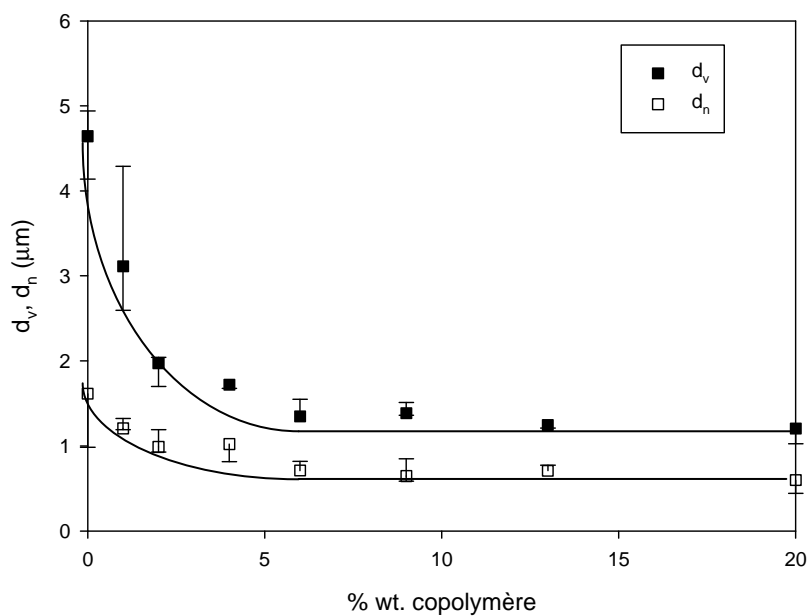
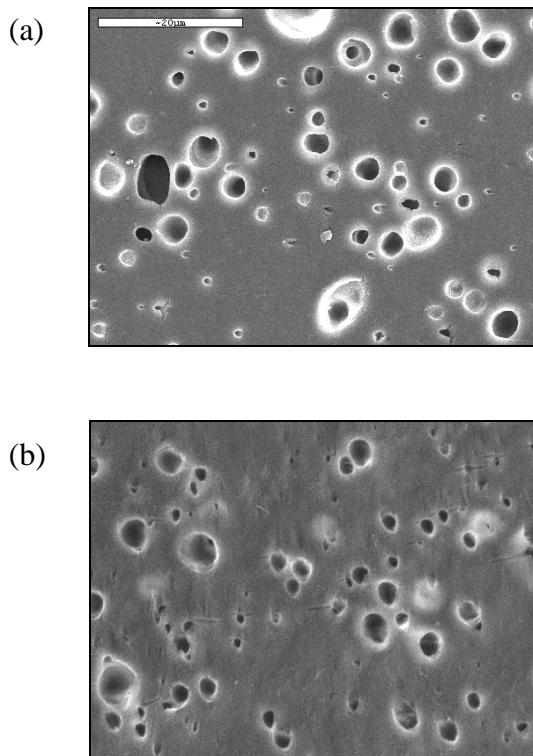


Figure 4-2 : Influence de la quantité d'agent interfacial (wt.%) sur (■) le diamètre moyen en volume et (□) le diamètre moyen en nombre de la phase dispersée pour des mélanges TPS/PE contenant PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

Il est clair que tous les agents interfaciaux testés ont permis une diminution significative de la taille des particules de la phase dispersée. De la Figure 4-3 (a), où l'on montre des images de microscopie (MEB), on peut voir que la taille de particules de TPS est assez élevée et peu homogènes sans compatibilisant ($d_v \sim 4,7 \mu\text{m}$). Cependant, les agents interfaciaux PE-g-MA, PE-Mac-MA, PE-Eac-MA et PE-Bac-MA ont un effet plus important que PP-g-MA. De la Figure 4-3 (b-c), il est possible de voir que PP-g-MA est un copolymère moins efficace pour réduire la taille de particule que PE-Bac-MA. Un plateau est cependant observé sur la courbe d'émulsion pour chaque compatibilisant et la valeur de C_{crit} est reportée pour chaque agent interfacial dans le Tableau 4-1, ainsi que les diamètres moyens de la phase dispersée à C_{crit} .



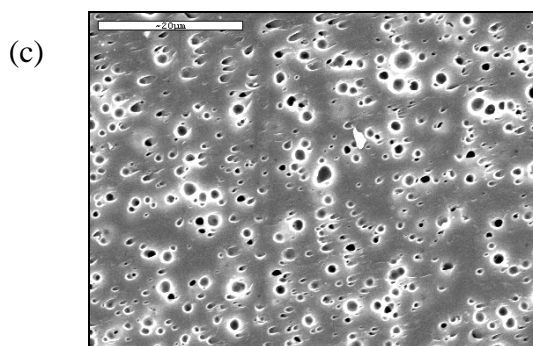


Figure 4-3 : Micrographes MEB de : (a) TPS/PE non compatibilisé, (b) TPS/PE compatibilisé avec PP-g-MA et (c) TPS/PE compatibilisé avec PE-Bac-MA. Pour les trois images, la barre blanche représente 20 μm .

Les copolymères PE-Eac-MA et PE-Bac-MA montrent la C_{crit} la plus basse (4 wt.% et 6 wt.% respectivement) ainsi que le diamètre moyen le plus bas ($d_v = 1,52$ et $1,35 \mu\text{m}$ respectivement). Ils semblent donc être les deux meilleurs candidats pour réduire l'utilisation du copolymère (réduction des coûts de production) et obtenir une bonne morphologie.

Par comparaison, l'agent interfacial PE-g-MA permet une diminution de la phase dispersée à $1,5 \mu\text{m}$ mais la C_{crit} obtenue n'est que de 9 wt.%. Ce dernier résultat avait d'ailleurs été déjà obtenu lors d'autres travaux au sien de ce laboratoire (Taguet et al., In press). L'utilisation comme agent interfacial du PP-g-MA a permis d'obtenir une C_{crit} identique à celle obtenue pour PE-g-MA mais la taille moyenne de particule est de $3,3 \mu\text{m}$. Les agents PE-ester acrylic-MA apparaissent donc clairement comme étant plus efficaces que les agents PP-g-MA ou PE-g-MA.

Tableau 4-1 : Concentration critique (C_{crit}), diamètre moyen de la phase dispersée en nombre, en surface et en volume à C_{crit} , aire interfaciale occupée par molécule de copolymère calculée (A_{app}) et densité interfaciale Σ de copolymère obtenue pour des mélanges compatibilisés avec PE-g-MA, PP-g-MA, PE-Mac-MA, PE-Eac-MA et PE-Bac-MA

Agent interfacial	C_{crit} (wt.%)	$d_n; d_s; d_v$ (Å) $C_{crit}, \mu m$	A_{app} (nm ² /mol)	Σ (mol/nm ²)
PE-g-MA	9	0,6; 0,8; 1,5	2,5	0,4
PP-g-MA	9	1,4; 2,6; 3,3	0,8	1,3
PE-Mac-MA	9	0,8; 1,5; 1,7	0,6	1,7
PE-Eac-MA	4	0,6; 1,3; 1,5	2	0,5
PE-Bac-MA	6	0,7; 1,2; 1,4	1	1

La polydispersité (d_v/d_n) de chaque mélange, en fonction de la concentration en agent interfacial est également montrée, en Figure 4-4. La polydispersité finale des mélanges est d'à peu près 3 pour les mélanges compatibilisés avec PP-g-MA et PE-g-MA et d'environ 2 pour les mélanges compatibilisés avec PE-ester acrylique-MA. On a donc, grâce à ces terpolymères, une dispersité en taille de particules plus faible. Lorsque l'on regarde plus attentivement les courbes pour de faible quantité d'agent interfacial (avant la stabilisation finale), on remarque que la migration de l'agent interfacial semble être plus homogène pour les terpolymères que pour PP-g-MA ou PE-g-MA où on observe une plus grande variation de la polydispersité. Il semblerait que pour les copolymères PP-g-MA et PE-g-MA, certaines gouttes soient compatibilisées et d'autres non. Ce phénomène n'est plus observable pour les PE-ester acrylique-MA où une diminution homogène de la taille des particules est observée.

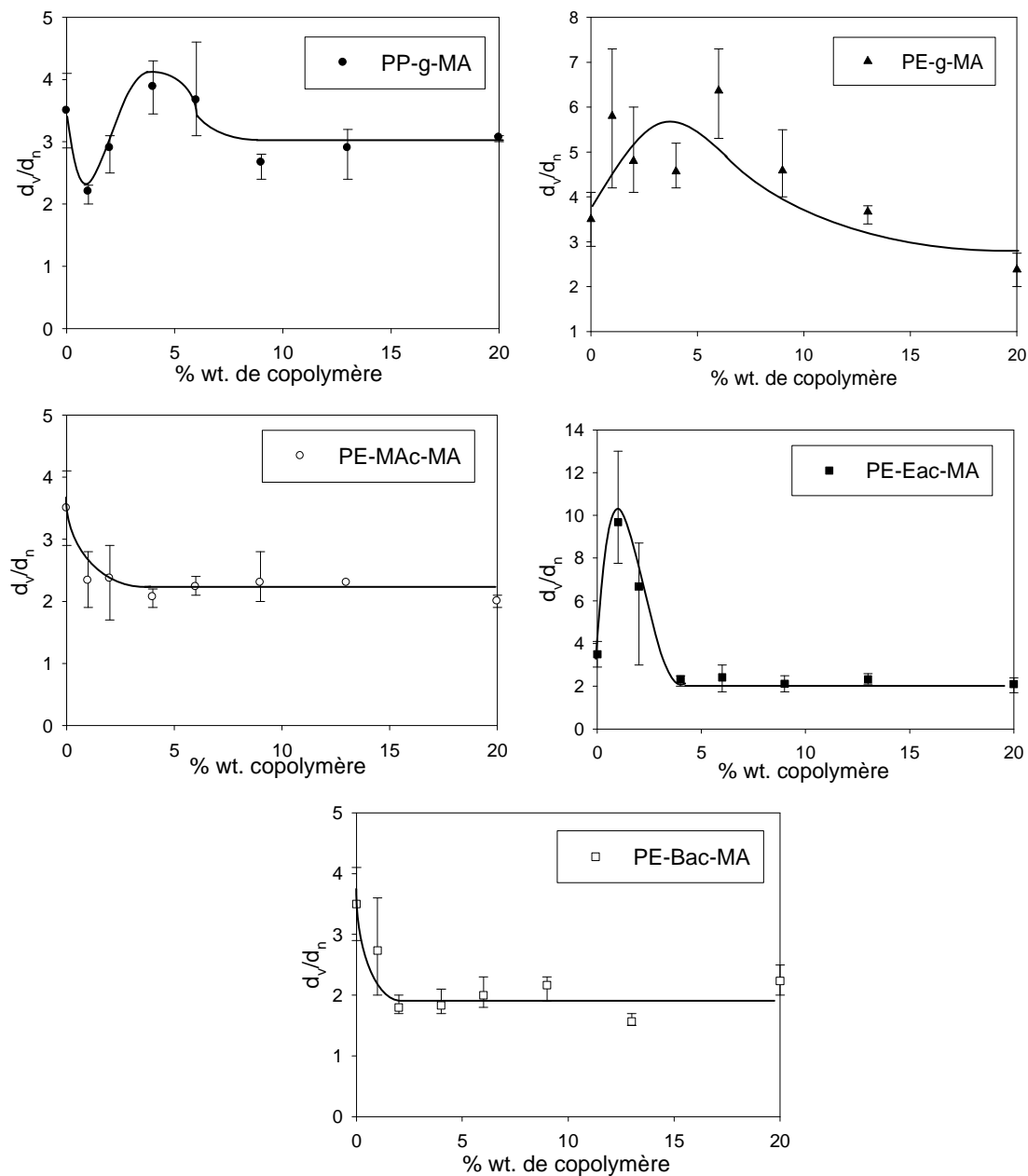


Figure 4-4 : Influence de la quantité d'agent interfacial (wt%) sur la polydispersité pour des mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

L'efficacité des agents PE-ester acrylique-MA peut être expliquée par la présence des groupes esters distribués de façon aléatoire sur la chaîne. Ces groupes ne peuvent pas réagir chimiquement avec l'amidon ou le glycérol du TPS mais ils ont la possibilité de former des ponts hydrogènes avec les groupements hydroxyls présents sur les chaînes de l'amidon ou du glycérol. Ceci peut permettre une meilleure migration des agents interfaciaux PE-ester acrylique-MA vers l'interface, l'interface sera donc saturée plus rapidement car les pertes en agent interfacial dans la matrice seront réduites, ce qui amène une concentration critique C_{crit} plus basse comparé à PP-g-MA et PE-g-MA.

De plus, les agent PE-ester acrylique-MA ont des poids moléculaires plus faibles que les autres copolymères testés. Ils sont donc capables de migrer vers l'interface plus facilement et rapidement que les autres agents pour réduire la tension interfaciale. Ce phénomène peut également expliquer les basses C_{crit} obtenues et a, en fait, déjà été observé dans d'autres travaux (Adedjei et al., 2001; Macosko et al., 1996).

L'agent PE-Eac-MA semble être le plus efficace pour diminuer C_{crit} alors que PE-Bac-MA est l'agent qui diminue le plus le diamètre moyen des particules de la phase dispersée. Si on observe les caractéristiques de chacun des copolymères, montrées dans le Tableau 3-1, on pourra voir que PE-Bac-MA contient plus de greffons MA que PE-Eac-MA. Ceci peut engendrer un meilleur greffage de l'agent interfacial et réduire plus efficacement la tension interfaciale et donc la taille de la phase dispersée. Cependant, c'est le PE-Eac-MA qui contient plus d'ester acrylique sur sa chaîne que PE-Bac-MA et peut favoriser la migration du copolymère à l'interface de façon plus efficace que PE-Bac-MA. Atteignant plus rapidement l'interface, il faut moins d'agent pour saturer cette dernière, ce qui peut expliquer la valeur de C_{crit} plus basse que pour PE-Bac-MA.

4.2 Aires interfaciales et construction d'une courbe maîtresse

La courbe d'émulsion peut également être utilisée pour estimer l'aire interfaciale apparente occupée par molécule de copolymère (A_{app}) (Cigana & Favis, 1998; Li & Favis, 2002; Matos et al., 1995; Paul, 1978). Pour le calcul, on fait l'hypothèse que tout l'agent interfacial a migré à l'interface. L'aire interfaciale occupée par molécule de copolymère

peut donc être estimée en utilisant l'équation suivante (Li & Favis, 2002; Matos et al., 1995) :

$$A_{app} = \frac{6M_n\phi_D}{d_v N_A \rho_C \phi_C}$$

Φ_D et Φ_C représentent respectivement la fraction volumique de la phase dispersée (TPS) et du copolymère basée sur la phase dispersée; ρ_C et M_n représentent la densité de copolymère et la masse moléculaire moyenne en nombre; d_v et N_A sont le diamètre moyen en volume de la phase dispersée à C_{crit} et le nombre d'Avogadro respectivement. Les valeurs calculées pour les aires interfaciales et pour les densités interfaciales Σ , qui sont les inverses des A_{app} , sont reportées dans le Tableau 4-1. On peut voir que les valeurs de A_{app} oscillent entre 0,6 et 2 nm²/molécule (ce qui correspond à une densité comprise entre 1,7 et 0,5 molécules/nm²). Ces valeurs sont relativement basses comparées aux résultats obtenus lors des études précédentes au sein de ce laboratoire (Cigana & Favis, 1998). Ces études portaient sur la compatibilisation de mélanges PS/EPR (Polystyrène/Éthylène-propylène rubber) avec des diblocs SEB (Styrène-Ethylène-Butylène) ou des triblocs SEBS (Styrène-Ethylène-Butylène-Styrène). Il a été montré dans ces travaux que les copolymères diblocs occupaient 5,6 nm²/molécule (densité de 0,18 molécules/nm²) et les copolymères triblocs, 27 nm²/molécules. Dans le cadre de notre étude, cependant, il faut considérer le fait que les copolymères greffés possèdent de multiples sites de greffage (les groupements anhydride maleique), ce qui peut laisser penser que l'aire occupée par molécule de copolymère devrait être normalement plus élevée que pour un copolymère dibloc, donc plus élevée que 5 nm²/molécules pour un copolymère de poids moléculaire similaire. La Figure 4-5 représente schématiquement la disposition possible des différents copolymères à l'interface.

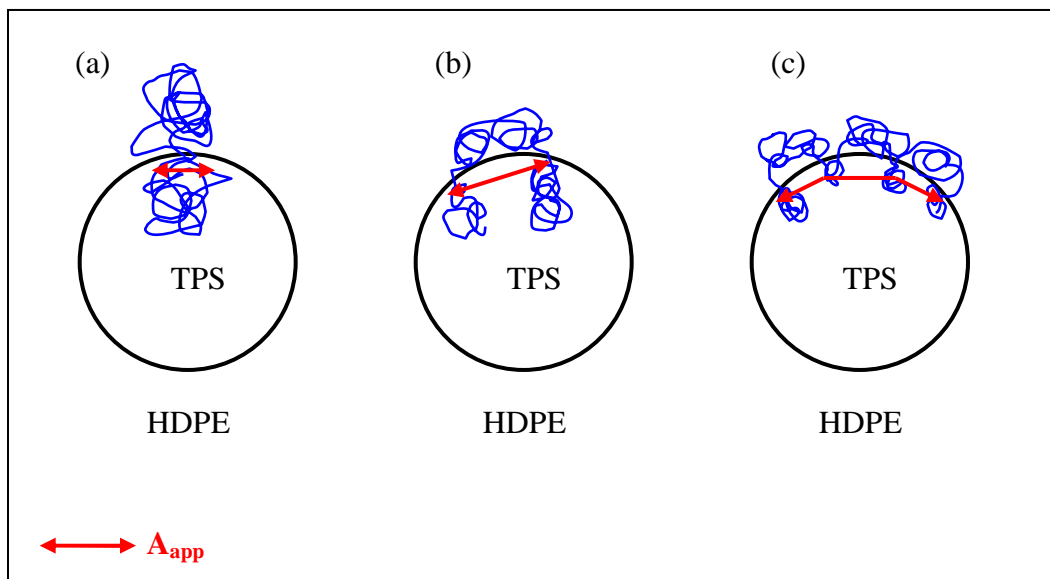
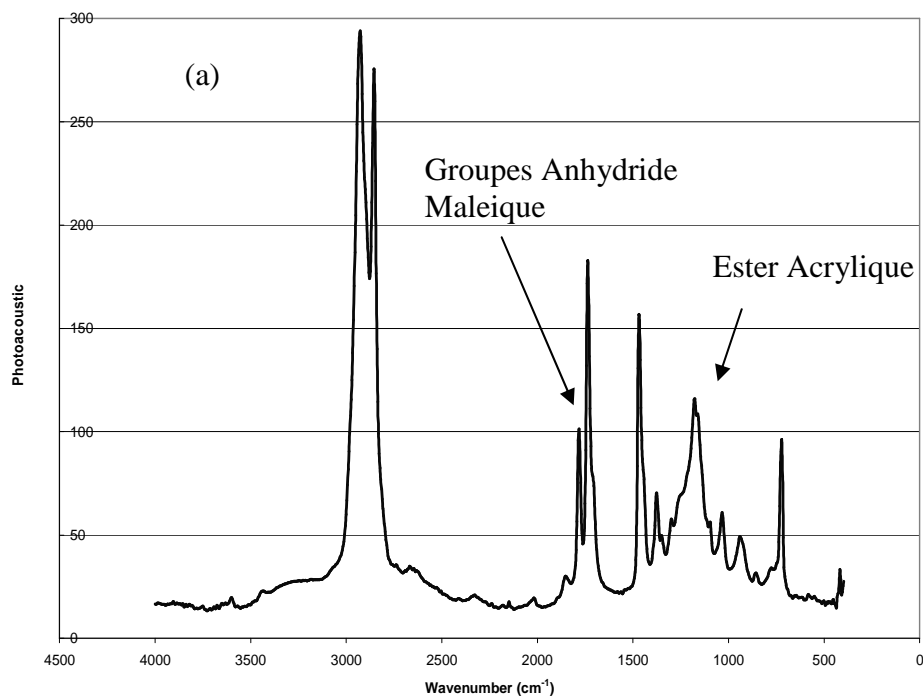


Figure 4-5 : Schéma représentant la disposition possible du copolymère à l'interface pour (a) un dibloc, (b) un tribloc et (c) un greffé ou random.

Le fait d'avoir une valeur plus basse que celle qui devrait normalement être observée peut simplement vouloir dire qu'une quantité significative de copolymère n'arrive pas à migrer à l'interface ou que le greffage multiple pour une chaîne de copolymère n'a pas lieu. En effet, une chaîne de copolymère, en fonction de sa configuration à l'interface (gaussienne ou étirée) va limiter la réaction de greffage. Si les sites sont trop encombrés, la réaction d'estérification n'aura pas lieu au niveau de tous les groupements MA mais seulement pour certains. Ces hypothèses sont apparemment confirmées lorsque les mélanges sont analysés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en mode Photoacoustique. Sur la Figure 4-6, les spectres de l'agent interfacial PE-Eac-MA pur et un mélange TPS/PE contenant 20% de PE-Eac-MA sont présentés. La liaison C-O de l'ester acrylique, Figure 4-6 (a), est visible à environ 1290 et 1000 cm^{-1} sous forme de deux pics. La liaison C=O du groupe MA se situe, quant à elle, à environ 1755 cm^{-1} et est caractérisé également par deux pics, le premier étant de plus haute intensité que le deuxième. Les autres pics sont assignés au PE (liaison C-H à 2800-3000 cm^{-1} et 1470 cm^{-1}). Sur la Figure 4-6 (b), le spectre du mélange, on peut observer qu'un autre pic beaucoup plus large fait son apparition à environ 3200-3500 cm^{-1} et qu'il correspond non seulement aux groupements OH présents dans

l'amidon ou le glycérol, mais aussi aux groupements OH issus de la réaction d'estérification entre le TPS et les groupes MA. Les groupements ester-éther sont toujours observables à 1290 cm^{-1} et correspondent non seulement à l'ester acrylique du PE-Eac-MA mais aussi aux groupements éther de l'amidon et aux esters issus de la réaction d'estérification entre le MA et le TPS. Cependant, les deux pics du MA sont toujours présents dans le spectre du mélange. Bien que ces pics soient moins visibles, ils témoignent que la réaction de greffage a bien eu lieu mais également que tous les sites MA disponibles n'ont pas réagi, soit parce qu'ils étaient inaccessibles à l'interface, soit parce que de l'agent interfacial n'a pas trouvé son chemin jusqu'à l'interface et est perdu dans la matrice. Il pourrait être intéressant également, en obtenant le spectre du TPS pur, de pouvoir déterminer la quantité de MA qui a réagi par la technique de soustraction des pics. Ce test n'a pas été réalisé pour des raisons de temps, le but de cette étude FTIR servant uniquement, pour ce projet, à montrer qu'il restait du MA non réagi dans le mélange.



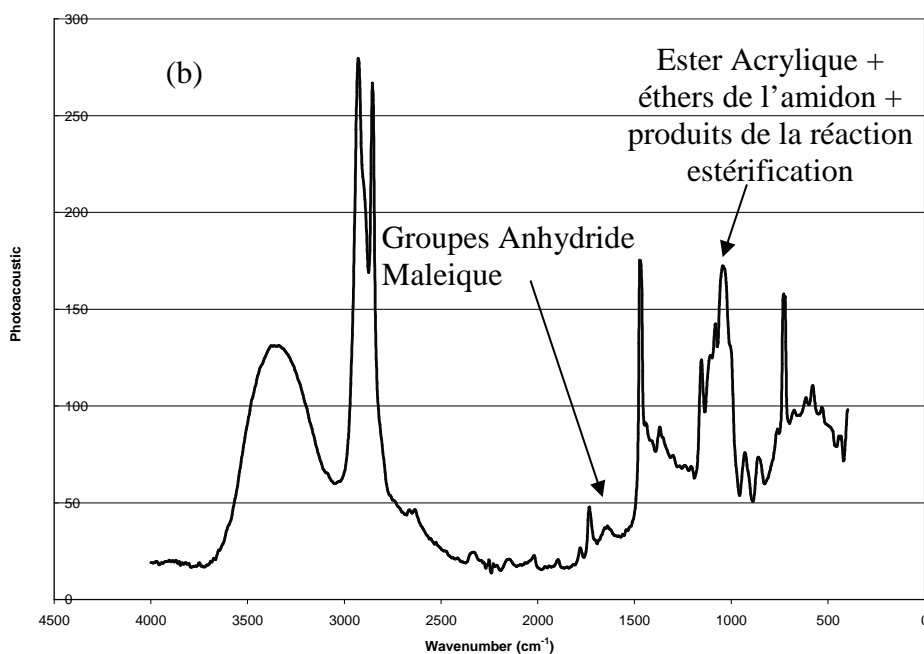


Figure 4-6: Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier pour (a) du PE-Eac-MA pur et pour (b) un mélange TPS/PE compatibilisé avec PE-Eac-MA à 20% (fonction de la phase dispersée).

Les poids moléculaires M_n des agents interfaciaux utilisés dans cette étude peuvent aussi expliquer les valeurs basses des A_{app} . En effet, la valeur de A_{app} est directement proportionnelle à M_n , ce qui aurait tendance à montrer que plus M_n est petit et plus A_{app} le sera également. Dans le but de vérifier cette tendance, les précédents travaux de ce laboratoire concernant l'émulsion des mélanges PS/EPR, PS/HDPE avec différents diblocs et triblocs SEB et SEBS ont été réanalysés (Cigana & Favis, 1998; Li & Favis, 2002; Matos et al., 1995; Polizu et al., 1999). Les poids moléculaires de tous les copolymères varient entre 34000 et 187000 g/mol et donnent des A_{app} variant entre 0,6 jusqu'à 50 nm²/molécules. De plus, ces travaux ainsi que les précédents réalisés sur la compatibilisation des mélanges TPS/PE avec PE-g-MA de poids moléculaire $M_n = 31000$ g/mol ont donné une A_{app} de 2,5 nm²/molécule, ce qui laisse croire à une relation intime entre A_{app} et M_n (Taguet et al., In press). Tous ces résultats tendent donc à confirmer la forte influence du poids moléculaire du copolymère sur l'aire interfaciale occupée A_{app} . Cette tendance a de plus déjà été suggérée dans d'autres travaux (Adedeji et al., 2001; Macosko et al., 1996).

Il apparaît ici que le copolymère n'est pas complètement étiré à l'interface autrement il n'y aurait aucune influence du poids moléculaire sur les valeurs de A_{app} . De ce fait, on suppose que la chaîne de copolymère prend une configuration gaussienne à l'interface. Il est donc possible d'estimer un rayon de giration R_g du copolymère selon l'équation suivante (Flory, 1971):

$$R_g = a\sqrt{\frac{N}{6}}$$

où a est la longueur de Kuhn (assumée ici de valoir approximativement la longueur d'un monomère) et N le degré de polymérisation du bloc considéré de l'agent interfacial. Il est important de noter que pour des compositions 50/50 de copolymère, le bloc étant sur la partie convexe de l'interface a été pris en compte pour calculer R_g alors que pour les compositions asymétriques, le bloc ayant le plus haut poids moléculaire a été considéré. Les calculs des R_g pour un grand nombre de copolymères utilisés au sein de ce laboratoire sont présentés dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Composition, type de copolymère, rayon de giration et densité interfaciale de copolymère à l'interface à C_{crit} pour de nombreux systèmes et copolymères différents testés dans ce laboratoire. La composition exacte de tous ces copolymères est donnée dans les publications relatives à ces travaux (Matos et al., 1995; Cigana et al., 1996; Polizu et al., 1999; Li & Favis, 2002)

Système	Agent Interfacial	Poids Moléculaire de l'Agent Interfacial	Σ à C_{crit} (molécules/nm ²)	R_g (Å)
PS/EPR 90/10%	SEBS 1 Tribloc	50000	0.08	56.8
	SEBS 2 Tribloc	70000	0.06	67.2
	SEBS 3	174000	0.03	105.9

	Tribloc			
PS/EPR 80/20%	SEB 1 Dibloc	187000	0.02	105.7
	SEB 2 Dibloc	67000	0.1	63.3
	SEP1 Dibloc	140000	0.03	109.5
	TD 1 Dibloc	34000	0.3	45.1
	TD 2 Dibloc	64000	0.1	61.8
	TD 3 Dibloc	136000	0.06	90.2
	PD 1 Dibloc	63000	0.1	13.4
	CAP Dibloc	67000	0.03	63.3
HDPE/PS 90/10%	SEBS 1	50000	0.3	56.8
	SEBS 2	88000	0.1	75.3
	SEB 1	67000	0.2	65.7
	SEB 2	63000	0.2	63.7
HDPE/TPS 80/20%	PP-g-MA Random	~ 32000	1.3	32.1
	PE-Mac-MA Random	12700	1.7	11.6
	PE-Eac-MA Random	~16700	0.5	13.3
	PE-Bac-MA Random	11400	1	11

De ce tableau, il est assez facile de remarquer que les densités interfaciales Σ (et donc les A_{app}) à C_{crit} dépendent très fortement du poids moléculaire de l'agent interfacial. Le rayon de giration a donc été tracé en fonction de la densité interfaciale à C_{crit} (Figure 4-7). Une tendance est clairement observable : la densité interfaciale Σ à C_{crit} a donc un sens physique, directement relié à R_g . Grâce à cette courbe, il est possible d'estimer la valeur de la densité interfaciale d'un copolymère à l'interface, à C_{crit} , en connaissant uniquement le rayon de giration et le poids moléculaire du copolymère. Ceci réduirait le nombre d'expériences à effectuer, nécessaire pour connaître de tels paramètres. Il est aussi à noter que cette courbe maîtresse montre que l'hypothèse de la perte d'agent interfacial dans la matrice n'est peut-être pas entièrement justifiée. En effet, on a ici une indication que l'on a une efficacité interfaciale élevée puisque quasiment tous les points issus de travaux divers du groupe sont sur une même droite ce qui est un outils très puissant pour les travaux futurs. Cette courbe montre que l'efficacité de l'agent interfacial dépend surtout du poids moléculaire. Il faut donc considérer que, si l'on souhaite diminuer C_{crit} , c'est-à-dire diminuer l'utilisation de l'agent interfacial pour diminuer le coût de production des mélanges, il faut considérer un agent interfacial de plus bas poids moléculaire possible, tout en conservant de bonnes propriétés pour les matériaux. Quelle serait alors cette limite en poids moléculaire? En effet, si le poids moléculaire est trop faible, l'enchevêtrement des chaînes risque de ne pas être suffisant pour donner de bonnes propriétés mécaniques. Lorsque l'on considère un agent interfacial de haut poids moléculaire, on peut dire qu'une partie significative de la chaîne de l'agent interfacial ne joue peut-être pas un rôle important dans l'émulsification. Un compromis est donc à faire entre la réduction des coûts et les performances.

Cependant, une étude beaucoup plus détaillée de cette « Courbe Maîtresse » doit être menée. Il est en effet nécessaire de bien connaître l'influence de la composition des mélanges, les types de matériaux, les paramètres de production et le type de copolymère utilisé (dibloc, tribloc, greffé ou random). Il serait également possible en utilisant cette courbe de détecter les anomalies possibles telles que les micelles dont la présence seraient détectées par un point en dehors de la courbe. Ces analyses pourront être réalisées lors de prochains travaux.

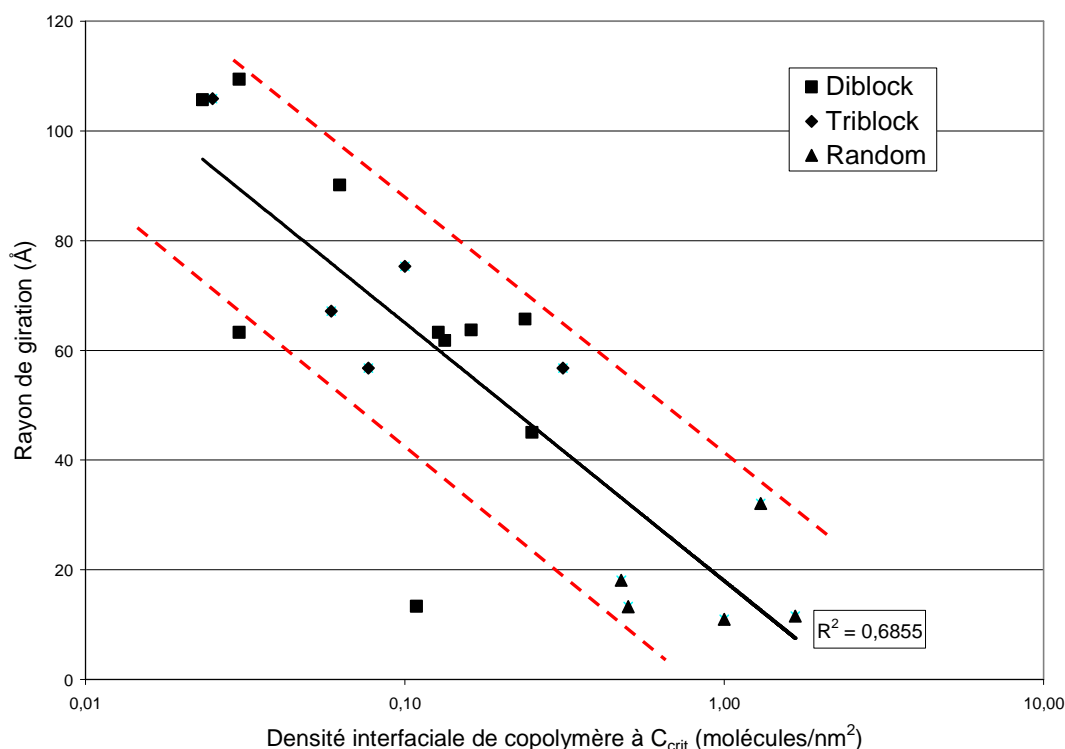


Figure 4-7: Rayon de giration en fonction de la densité interfaciale de copolymère à C_{crit} pour plusieurs agents interfaciaux (■) diblocs, (◆) triblocs et (▲) greffés et aléatoires (mélanges HDPE/TPS). Tous les agents interfaciaux sont décrits dans le Tableau 4-2. La droite, en échelle semi logarithmique, est une régression.

4.3 Amélioration de l'élongation à la rupture avec l'addition d'un ester acrylique « random » sur la chaîne de l'agent interfacial

Les propriétés d'élongation des mélanges sont directement reliées aux propriétés d'adhésion entre la phase dispersée TPS et la phase matrice en HDPE, c'est-à-dire à l'enchevêtrement des chaînes existant entre les deux phases. Quand un compatibilisant est introduit dans le mélange, les propriétés mécaniques résultantes vont dépendre des enchevêtrements existant entre le copolymère et les deux phases. Au cours des tests de traction, les mélanges sont déformés à une vitesse lente. Sans agent interfacial, la déformation de la phase dispersée n'est pas toujours possible et la concentration de contrainte augmente près des particules de la phase dispersée. Une moins bonne adhésion

amène une élongation à la rupture faible. La Figure 4-8 montre l'élongation à la rupture pour les mélanges compatibilisés avec chacun des agents interfaciaux.

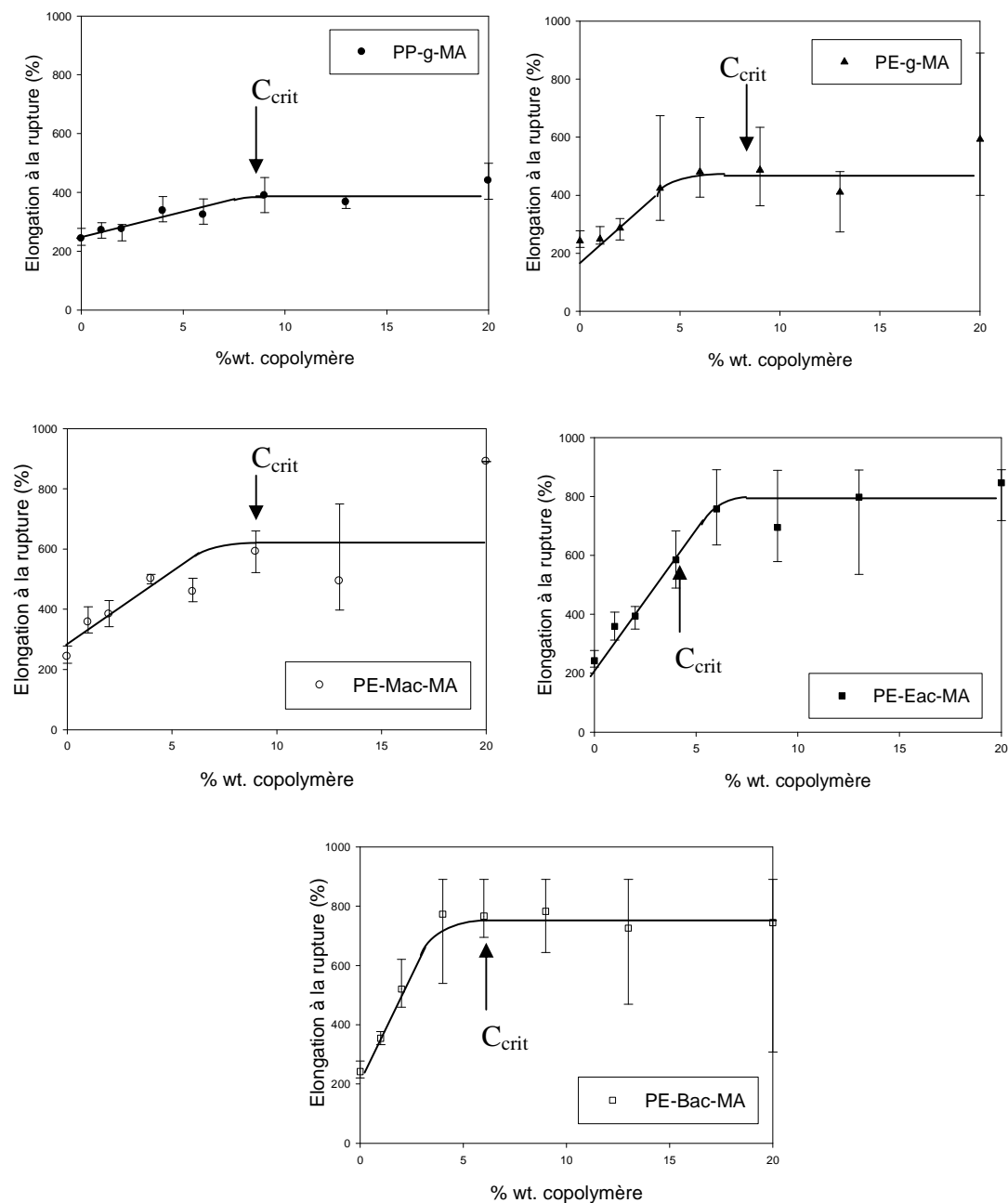


Figure 4-8: Influence de la quantité d'agent interfacial sur l'élongation à la rupture de mélanges TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA and (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

Il est assez visible que l'élongation à la rupture est améliorée pour les cinq agents interfaciaux testés si on compare avec les mélanges TPS/HDPE sans agent interfacial (qui donnent une élongation à la rupture d'environ 200%). Dans le cas des mélanges compatibilisés, on obtient des valeurs d'élongation à la rupture oscillant entre 400% pour le PP-g-MA à presque 800% pour PE-Bac-MA. L'agent interfacial PP-g-MA donne de bons résultats mais reste le moins bon agent interfacial testé. Des valeurs similaires d'élongation à la rupture ont été trouvées pour PE-g-MA et ont même déjà été reportées dans d'autres travaux de ce laboratoire (Taguet et al., In press). On peut également constater à partir de la Figure 4-8 que les meilleurs résultats ont été obtenus avec les agents interfaciaux contenant un ester acrylique sur leur chaîne, et notamment avec PE-Bac-MA. L'effet du copolymère est déjà significatif dès 6 wt.% de copolymère ce qui correspond d'ailleurs à la C_{crit} obtenue en morphologie. Sur la Figure 4-9, la courbe d'émulsion ainsi que les propriétés mécaniques des mélanges compatibilisés avec PE-Bac-MA sont représentées sur un même graphique.

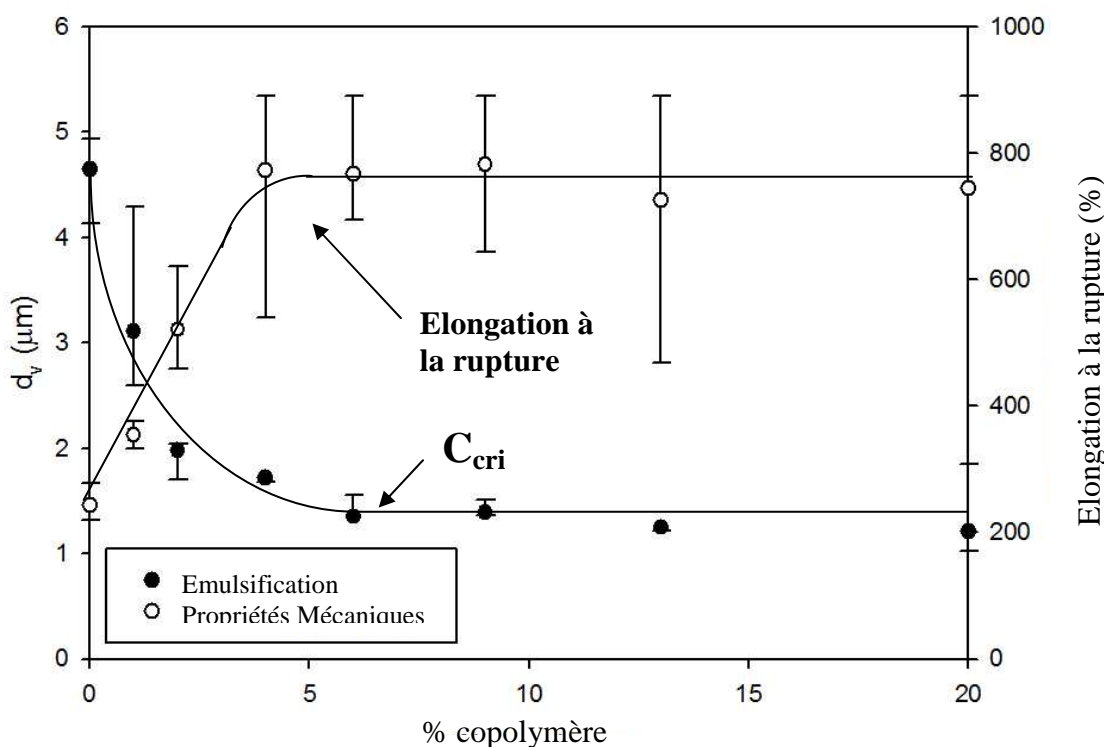


Figure 4-9 : Comparaison entre (●) la courbe d'émulsion et (○) les propriétés mécaniques en traction en fonction de la quantité d'agent interfacial PE-Bac-MA ajouté au mélange TPS/PE. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

Il est assez visible sur ces courbes que la valeur de l'élongation à la rupture se stabilise quand la concentration critique C_{crit} est atteinte. Cette même corrélation peut être établie avec tous les autres agents interfaciaux. Ceci montre l'étroite relation entre l'état de l'interface, la microstructure résultante et les propriétés mécaniques. La C_{crit} est donc directement reliée à l'amélioration maximale des propriétés mécaniques et à la saturation de l'interface.

La faible amélioration des propriétés mécaniques pour des mélanges contenant PP-g-MA peut être expliquée de deux façons. La première viendrait du fait que l'émulsion des mélanges contenant cet agent interfacial est beaucoup moins efficace que pour les autres agents interfaciaux. Il pourrait y avoir donc moins d'agent interfacial à l'interface que pour les autres mélanges due vraisemblablement à un problème de migration. Ceci a pour résultat que l'adhésion entre les deux phases du mélange est moins améliorée ce qui amène

des propriétés de traction moins intéressantes. Une autre explication peut venir du fait de l'immiscibilité de la partie PP du PP-g-MA avec la matrice en HDPE, ce qui amène un enchevêtrement faible entre PP et HDPE ayant pour conséquence des propriétés mécaniques moins performantes. Sur la Figure 4-8, on peut constater qu'un agent interfacial contenant une chaîne principale en PE mène à de meilleures propriétés mécaniques en traction. Un meilleur enchevêtrement entre HDPE et l'agent interfacial amène donc une bonne adhésion et de meilleures propriétés mécaniques.

L'agent interfacial PE-ester acrylique-MA qui donne les meilleurs résultats est le terpolymère PE-Bac-MA. D'après le Tableau 3-1, on peut voir que ce terpolymère est celui qui contient le moins d'ester acrylique. En effet, fort d'améliorer la migration de l'agent interfacial, la présence de l'ester peut cependant gêner la réaction d'estérification entre MA et le TPS et de plus, étant peu compatible avec le HDPE de la phase matrice, sa présence peut également gêner l'enchevêtrement des phases avec le copolymère. Il faut donc trouver un équilibre entre migration et adhésion et PE-Bac-MA, avec une concentration en ester acrylique de seulement 6,5 wt.%, semble être le bon compromis afin d'optimiser les propriétés d'émulsion et les propriétés mécaniques en traction. Les résultats expérimentaux semblent confirmer cette hypothèse, le PE-Mac-MA étant l'agent interfacial PE-ester acrylique-MA le moins efficace et étant surtout celui contenant le plus d'ester acrylique (15 wt.%). Le PE-Eac-MA contenant 13 wt.% se situe entre les deux autres PE-ester acrylique-MA au niveau des propriétés mécaniques.

4.4 Amélioration de la résistance à l'impact avec l'addition d'un ester acrylique « random » sur la chaîne de l'agent interfacial

Les résultats d'impact obtenus pour les cinq agents interfaciaux en fonction de leur concentration sont montrés en Figure 4-10. L'énergie d'impact pour le mélange TPS/PE sans compatibilisant est de 4,5 kJ/mm². La valeur obtenue pour le PE pur est de 4,8 kJ/mm² ce qui représente une bonne résistance pour des matériaux entaillés.

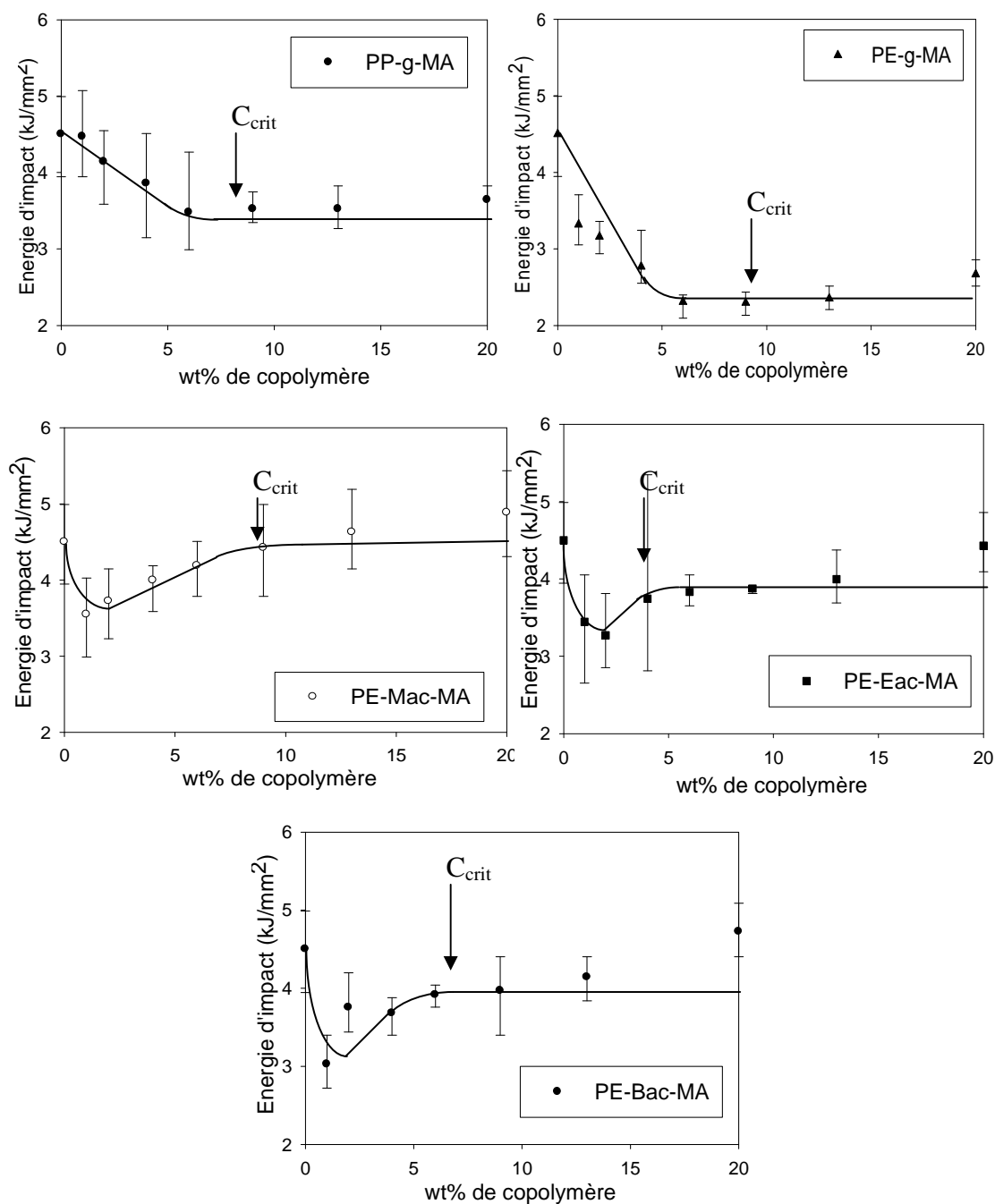


Figure 4-10: Influence de la quantité (wt%) de l'agent interfacial sur l'énergie d'impact d'échantillons entaillés de TPS/PE contenant : (●) PP-g-MA, (▲) PE-g-MA, (○) PE-Mac-MA, (■) PE-Eac-MA et (□) PE-Bac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

Il est donc possible de penser que la propagation de la rupture pour le PE est similaire à celle du mélange TPS/PE sans compatibilisant, ce qui peut être due au fait que ce mélange-ci justement n'est pas compatibilisé. Le manque de cohésion entre le HDPE et les particules de TPS génère de la cavitation entre les deux phases, créant des vides autour des particules de TPS. La propagation de la contrainte est donc stoppée au niveau de ces vides et ne peut se transférer d'une phase à l'autre, comme si la phase de TPS n'était pas « vue » par la contrainte. Donc les mélanges TPS/PE se comporteraient comme le PE pur. Ce premier résultat est très intéressant car il montre qu'une partie du HDPE peut être remplacé par du TPS, matériaux renouvelable et peu coûteux, sans perte de ses propriétés à l'impact.

La Figure 4-10 montre deux comportements de résistance à l'impact différents. La première tendance est observée pour les mélanges contenant les agents interfaciaux PP-g-Ma et PE-g-MA. Elle est tout d'abord caractérisée par une diminution de l'énergie d'impact de 4,5 à 3,5 kJ/mm², puis suivie d'un plateau à 9 wt.% de copolymère, ce qui correspond à une stabilisation de l'énergie requise pour briser l'échantillon. Avec l'addition du copolymère, l'adhésion entre le HDPE et le TPS augmente. Au cours du test d'impact, les craquelures se propagent autour des particules de TPS. Si la quantité de copolymère augmente, la densité de particules va augmenter également, ainsi que la dureté de ces particules, fragilisant le matériau. Il devient de ce fait de plus en plus facile de propager une craquelure. Ce type de tendance a déjà été observé dans la littérature (Sailaja, R.R.N. & Chanda, 2000; Taguet et al., In press). La stabilisation de l'énergie d'impact nécessaire à briser l'échantillon correspond à l'apparition du plateau sur la courbe d'émulsion. En effet, il n'y a plus de copolymère qui atteint l'interface donc la densité de particules de TPS ne change plus ce qui amène une stabilisation de l'énergie d'impact. La seconde tendance est observée pour les mélanges contenant un agent interfacial PE-ester acryliques-MA et est quant à elle plus complexe à expliquer. Une diminution de l'énergie est d'abord observée, mais elle est suivie rapidement par une augmentation et enfin une stabilisation de l'énergie. L'agent interfacial PE-Mac-MA montre les meilleurs résultats, l'énergie d'impact au plateau final étant la même que celle pour HDPE pur ou TPS/PE sans compatibilisant, donnant donc un matériau aussi résistant que le HDPE pur. La Figure 4-11 compare, comme pour l'élongation à la rupture, la courbe d'émulsion et celle de la résistance à l'impact, en fonction de la quantité d'agent interfacial PE-Mac-MA introduite.

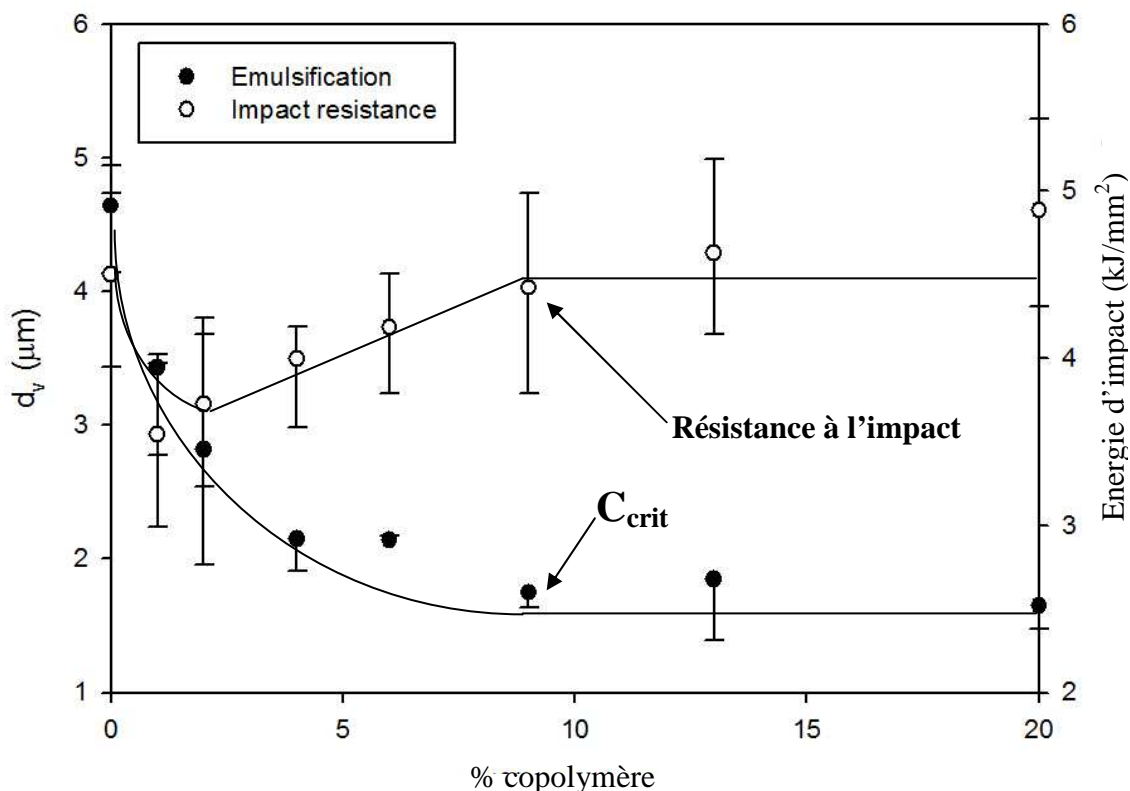


Figure 4-11: Superposition de (●) la courbe d'émulsion et (○) la courbe de résistance à l'impact pour un mélange TPS/PE compatibilisé avec PE-Mac-MA. Les lignes sont des guides pour les yeux et les barres pour chaque point représentent la distribution de la taille de particule.

Là aussi, il est facile de constater que la stabilisation finale de l'énergie d'impact correspond au point où C_{crit} est atteinte. Cette même corrélation est démontrée avec tous les autres agents interfaciaux testés. Ces résultats montrent là encore une relation étroite entre la morphologie, la microstructure, l'état de l'interface et les propriétés mécaniques à l'impact (réduction de la taille des particules de TPS et modification de l'interface). La C_{crit} est donc reliée à l'amélioration maximale des propriétés de résistance à l'impact et à la saturation de l'interface.

Comme précisé plus haut, les résultats obtenus pour PE-ester acrylique-MA sont assez inattendus et assez difficile à expliquer vu qu'une étude complète de la fracture n'a pas été effectuée au cours de ce projet. Néanmoins, il est possible de proposer quelques explications basées sur la littérature.

Il est assez bien reconnu que la présence de défauts ou d'entailles dans un polymère semi-cristallin agit comme un concentrateur de contrainte et favorise la rupture fragile (propagation des craquelures). Pour améliorer les propriétés de résistance à l'impact de ces matériaux, une stratégie consiste à modifier le polymère afin de dissiper l'énergie d'impact d'une autre façon que par la propagation des craquelures. Ceci peut être réalisé en ajoutant des particules au sein du polymère semi-cristallin. Grâce à cet ajout, quand une craquelure se propage, des vides sont créés autour des particules dues à une forte concentration de contrainte au niveau du front de propagation de la craquelure. La cavitation des particules et la formation de vides génèrent une nouvelle distribution de contrainte et permet à la déformation plastique de la matrice d'avoir lieu (Corté, Beaume, & Leibler, 2005; Lazzeri & Bucknall, 1995). Les ligaments de la matrice HDPE confinés entre deux particules peuvent produire une déformation des zones amorphes entre les lamelles cristallines ce qui va permettre une dissipation de l'énergie d'impact de façon contrôlée. Wu fut l'un des premiers auteurs à étudier l'influence des particules sur la résistance des matrices semi-cristallines en polyamide (Wu, 1985). Il a montré l'influence du confinement (ou épaisseur) L_n des ligaments de la matrice, qui représente la distance moyenne en surface entre deux particules, sur la résistance du matériaux. Cette épaisseur varie avec la taille et la fraction volumique des particules. Wu a montré que pour une température donnée, la déformation plastique peut être obtenue si L_n est plus petite qu'une valeur critique L_c . Plusieurs études ont reportés l'existence de cette valeur critique pour un polymère semi-cristallin, y compris pour le HDPE (Bartczak, Argon, Cohen, & Kowalewski, 1999; Bartczak, Argon, Cohen, & Weinberg, 1999a, 1999b; Bartczak & Galeski, 1999). Il a longtemps été considéré, que L_c était une valeur intrinsèque de la matrice. Cependant, de récentes études ont montré qu'au contraire, la mise en œuvre, l'histoire thermique des échantillons et le diamètre des particules ont une forte influence sur la longueur critique de ligament L_c (Corté et al., 2005; Corté & Leibler, 2007). En utilisant la fraction volumique des particules au lieu de la longueur de ligament, la fraction volumique étant un outil plus facile à utiliser, ces études ont montré qu'une fraction volumique critique est nécessaire pour avoir une bonne résistance. Cette valeur critique a été montrée comme augmentant avec le diamètre des particules. Donc, en dessous d'une valeur critique de diamètre de particule, à fraction volumique constante, la contrainte générée autour des particules, due aux vides et à la

cavitation de ces dernières, est suffisamment importante pour permettre la déformation plastique de la matrice. De plus, la fraction volumique des particules est suffisamment élevée pour écranter les interactions entre les micro-craquelures, ce qui supprime leur coalescence et la rupture fragile.

Pour les mélanges modifiés avec l'agent interfacial PP-g-MA, la taille de particules et l'épaisseur de ligament qui en résulte, peuvent être trop grandes ce qui donne de mauvaises propriétés de résistance à l'impact. Pour les mélanges modifiés avec PE-g-MA, l'émulsion et les propriétés d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée semblent être bien meilleures, mais ceci a aussi comme conséquence de limiter la cavitation des particules nécessaire pour obtenir une bonne résistance.

Les terpolymères PE-ester acryliques-MA sont aussi de bons agents émulsifiants. Cependant, l'affinité de l'ester acrylique avec le TPS peut limiter la réaction entre le MA de l'agent interfacial et le TPS. En ajoutant de plus le fait que les agents interfaciaux PE-ester acrylique-MA ont de faibles poids moléculaires en comparaison avec PP-g-MA ou PE-g-MA, ceci pourrait mener à une meilleure cavitation et favoriser la formation de vides autour des particules de la phase dispersée. Compte tenu également du fait que les particules de TPS, obtenues grâce aux bonnes propriétés d'émulsion de ces agents, sont assez petites, il est possible que la déformation plastique ait lieu pour les mélanges compatibilisés avec ces trois agents interfaciaux, expliquant les bons résultats de résistance à l'impact obtenus. La légère diminution des propriétés d'impact pour des quantités de copolymères faibles peut être expliquée par le fait que, au départ, les particules de TPS sont encore trop grosses pour permettre $L_n < L_c$ et écranter les micro-craquelures (effet de la polydispersité). Cependant, il est assez difficile de prouver que c'est bien ce phénomène qui s'applique vu qu'une étude complète n'a pas pu être effectuée. Ici, on se réfère aux explications présentes dans la littérature pour tenter d'expliquer les résultats.

Une autre explication peut être également la sur-compatibilisation de PE-g-MA. Comme précisé plus haut, la présence de l'ester acrylique dans les agents interfaciaux PE-ester acrylique-MA peut empêcher un trop grand nombre de réactions entre MA et le TPS. Cette réaction, pour le cas des terpolymères, est suffisante, malgré cette limitation, pour donner une bonne émulsification, mais justement pas trop élevée afin de favoriser la déformation et

l'élasticité de l'interface, ce qui génère une bonne déformabilité autour des particules de TPS. Pour les mélanges compatibilisés avec PP-g-MA, l'émulsion n'est pas assez bonne, ce qui génère de grosses particules et limite la déformation de l'interface autour de ces particules. En fait, une réaction de multi-greffage entre MA et le TPS trop importante amène plus de rigidité à l'interface et limite la déformation. Si l'interface est plus élastique, elle sera plus facile à déformer sous l'effet d'un choc d'impact et le mélange aura de meilleures propriétés de résistance à l'impact. C'est d'ailleurs une explication possible pour justifier les bons résultats obtenus pour les mélanges TPS/PE sans compatibilisant. En effet, le glycérol du TPS étant de poids moléculaire plus faible que l'amidon, il est facile pour lui de migrer à l'interface (théorie de Harkin sur les coefficient d'étalement généralisée par Torza et Mason pour des mélanges à trois composants) (Harkins, 1941; Harkins & Felman, 1922; Torza & Mason, 1970). Cette facilité de migration va permettre de former une couche de TPS riche en glycérol à l'interface. Cette couche sera très déformable et permettra d'avoir une bonne résistance à l'impact.

Finalement, les résultats surprenants obtenus pour les tests d'impact peuvent tout simplement être justifiés par une combinaison des deux phénomènes (la cavitation et la déformabilité de l'interface). Une étude plus détaillée de la rupture à l'impact serait intéressante et nécessaire afin de mieux comprendre ces résultats, de confirmer l'une ou l'autre de ces explications, voire les deux, ou peut-être même de proposer une autre explication possible.

CHAPITRE 5: ANALYSE DE CYCLE DE VIE

5.1 Produits pris en compte pour l'étude

Le but de cette analyse de cycle de vie est de comparer deux produits finis (un seau par exemple), l'un en HDPE pur et l'autre en TPS/HDPE. Différents outils ont été mis à disposition afin de réaliser cette analyse.

Tout d'abord, une première analyse concernant uniquement les effets sur le réchauffement climatique (émission de gas à effet de serre) a été réalisée sur du TPS de maïs contenant 31% de glycérol (Cerestech, 2008). Or, le TPS réalisé au cours de ce projet de recherche contient 64% d'amidon de blé et 36% de glycérol. Les résultats risquent donc d'être différents mais cette première analyse est conservée à titre de comparaison.

De plus, le logiciel de traitement de données SimaPro 7.1.8 Ciraig Faculty a été utilisé afin de répertorier les différents flux entrants et sortants du produit considéré (ressources, rejets dans l'environnement, énergies, etc, nécessaires à la fabrication du produit) et de réaliser ainsi l'analyse du cycle de vie. Ce logiciel contient des bases de données nécessaires au recensement de tous les différents impacts générés par la production des mélanges PE/TPS et du PE pur. La plus fournie étant une base de données suisse appelée Ecoinvent.

Cependant, ces données étant parfois limitées ou en nombre insuffisant pour réaliser une ACV précise et complète sur le type de mélange fabriqués au sein de ce laboratoire, un certain nombre d'hypothèses et de limites ont été fixées afin d'obtenir un certain nombre de résultats susceptibles d'illustrer de façon pertinente ce qui se passe au sein de notre laboratoire lors de l'élaboration de tels produits.

5.2 Hypothèses et limites de l'étude

5.2.1 Limites de l'étude

L'aspect compatibilisation des mélanges est laissé de côté. L'introduction d'un autre composé dans le mélange a nécessairement des impacts sur la production finale du mélange, mais comme il est introduit en assez faible quantité, on choisit de ne pas le prendre en compte, pour des raisons de simplicité et d'accessibilité des données. La compatibilisation pourra être considérée lors de travaux futurs.

On a choisit également, aux fins d'une première analyse, de se limiter à la comparaison de la production des granulés en plastique. La production du produit final (injection moulage du seau par exemple), l'utilisation du produit et son recyclage ou fin de vie n'ont pas été considérés et font partie bien évidemment des travaux futurs à effectuer. On comparera donc, à chaque analyse, les différentes productions menant à la fabrication de 1 kg de matériau.

Cette analyse dépend également de la situation géographique qui va déterminer les distances de transport ou bien le type d'électricité utilisée par exemple (hydraulique, nucléaire, etc). On désire ici faire une analyse adaptée à l'échelle nord américaine et c'est donc à cette partie du monde que cette étude sera limitée.

5.2.2 Hypothèses de l'étude

Le logiciel mis à notre disposition pour réaliser les Analyses de Cycle de Vie (ACV) est le logiciel SimaPro 7.1.8 Ciriaig Faculty. Ce logiciel répertorie un grand nombre de données comme les procédés couramment utilisés en industrie (l'extrusion, l'injection, les transformations chimiques, etc), la production de nombreuses matières premières brutes (les produits issus de l'agriculture, les produits chimiques purs, etc) ainsi que les différents transports associés aux déplacements de ces marchandises (routiers, fluviaux, ferroviaires, etc). Pour chaque procédé, production de matières premières ou transport, le logiciel répertorie toutes les énergies, les produits polluants et les quantités de ressources utilisées.

Cependant, l'utilisation de ce logiciel et le manque de données pour certains produits ont amenés à faire les hypothèses suivantes :

- La base de données principale et la plus fournie utilisée par le logiciel est la base de données suisse appelée Ecoinvent. Les données utilisées sont donc typiquement européennes et peu adaptées à l'échelle nord-américaine. Certaines données sont cependant établies pour le continent nord-américain. On choisit alors de privilégier ces données dans la mesure où cela est possible et on utilise les données européennes lorsqu'il n'est pas possible de faire autrement.
- Le procédé d'extrusion disponible dans la base de données et qui sera celui sélectionné pour produire le TPS et faire les mélanges est un procédé d'extrusion de film. Il est donc différent du procédé d'extrusion disponible au laboratoire qui utilise une filière cylindrique. Cependant, il a été possible de modifier la donnée pour la rendre plus proche de la situation au sein du laboratoire (seule la valeur de consommation en énergie a été modifiée. Elle a été déterminée par le groupe de recherche comme valant 0,3 kWh/kg, celle de SimaPro donnant 0,66 kWh/kg).
- On considère de plus un maximum de 100 km de transport routier entre l'usine de fabrication des matières premières et le site de production du matériau (la transformation en granulés). On fait donc l'hypothèse que quelque soit le matériau brut nécessaire à la fabrication des mélanges, son usine de fabrication ne se situe pas au-delà de 100 km du lieu où le mélange va être réalisé, c'est-à-dire, le laboratoire.
- Les données trouvées dans SimaPro concernent la production de PE pur, d'amidon de maïs et d'amidon de pomme de terre. Il aurait été souhaitable de pouvoir comparer avec d'autres amidons, notamment avec l'amidon de blé puisque c'est celui qui a été utilisé pour les mélanges en laboratoire, ou de tapioca mais les données correspondantes n'ont pas été trouvées dans Sima Pro. Les analyses vont

donc être faites sur des mélanges TPS/PE réalisées avec de l'amidon de maïs ou de l'amidon de pomme de terre.

- Le glycérol qui constitue 36% du TPS est du glycérol issue du laboratoire LabMat et fabriqué par Procter & Gamble Chemicals. D'après sa datasheet, le glycérol est constitué majoritairement d'huile de noix de coco et d'huile de palmier (Procter & Gamble Chemicals, 2009). Le logiciel SimaPro contient une donnée pour la production de glycérol à partir d'huile de palmier. Cette donnée n'est pas nord-américaine mais c'est celle-ci qui sera utilisée pour les analyses pour tenir compte du glycérol. Il est à noter que le glycérol peut être un sous-produit du biodiésel et on pourrait très bien, de ce fait, ne pas attribuer d'impact du tout à sa production (tous les impacts allant pour la fabrication du biodiésel dont on ne se préoccupe pas pour cette étude). Ce sont les premières analyses qui seront faites. Par la suite, on étudiera l'influence qu'à la production de glycérol si elle est prise en compte en utilisant la donnée fournie par SimaPro. Il est également à noter que la fabrication du glycérol génère un co-produit (acides gras par hydrolyse). Cependant, on fait l'hypothèse que tous les impacts liés à la fabrication du glycérol et des acides gras incombent au glycérol. On pourra dans une étude future réduire ces impacts de moitié (en attribuant l'autre moitié aux acides gras).

5.3 Approches de l'étude et mise en forme des résultats

L'utilisation du logiciel consiste donc à répertorier pour chaque composé du mélange, les différentes étapes de sa production ainsi que son transport vers le site de production. Pour le TPS, une étape d'extrusion sera ajoutée où l'amidon est plastifié avec le glycérol. Par la suite, il faut rajouter l'étape de fabrication des granulés finaux (extrusion) des mélanges TPS/PE. Le logiciel calcule ensuite tous les flux entrants (ressources, énergie, etc) et sortants (émissions dans l'air, le sol, l'eau, etc) liés à la fabrication des granulés (de l'extraction des matières premières au procédé d'extrusion) et présente les résultats de deux

façons différentes, en utilisant la méthode Impact2002+ pour calculer les différents impacts sur l'environnement:

- Une première approche de comparaison peut être utilisée, celle que l'on appelle la comparaison par catégories problèmes. Les impacts sont donnés pour 13 catégories (toxicité humaine, acidification des sols, occupation des sols, etc) comme présentées dans le Tableau 5-1. Ces effets pris indépendamment sont peu élevés.
- Une deuxième approche plus simple est de travailler d'un point de vue des catégories appelées dommages. Cette représentation des résultats permet de déterminer comment la production de nos produits affecte un sujet à protéger c'est-à-dire la santé humaine, les écosystèmes, les changements climatiques et l'exploitation de ressources non renouvelables. Les 13 catégories d'impact orientés problèmes sont donc regroupées dans quatre catégories orientées dommages. Les effets de chaque catégorie sont donc élevés puisqu'ils regroupent plusieurs catégories d'impact problèmes. Toutefois, de ce fait, il y a plus d'incertitudes pour l'évaluation de ces catégories. Ces dernières ont été privilégiées cependant car elles sont plus simples à analyser, plus proche du sujet que l'on veut protéger et permettent une meilleure pertinence environnementale.

Tableau 5-1 : Catégories problèmes et dommages des impacts en ACV

Impacts orientés problèmes	Impacts orientés dommages
Toxicité humaine (cancérigène)	Santé humaine
Toxicité humaine (non cancérigène)	
Effets respiratoires (SO ₂ , CO, NO _x)	
Radiations	
Destruction de la couche d'ozone	Qualité des Écosystèmes
Oxydation photochimique (CH ₄)	
Acidification aquatique (NO _x)	
Eutrophisation aquatique (SO ₂)	
Acid. /Eutroph. terrestre	
Toxicité terrestre (Pb)	
Toxicité aquatique (Nitrates, Pb,)	
Occupation des sols	Changements climatiques
Changements climatiques (CO ₂ , CO, CH ₄)	
Énergies non renouvelables	Ressources
Ressources naturelles et minérales	

Certains détails concernant les catégories d'impact orientés problèmes sont fournis ci-après. Il est important de noter que SimoPro recense plus de 500 différents polluants répartis dans ces catégories et sont tous considérés dans le calcul des impacts.

- Toxicité humaine cancérigène ou non cancérigène : impact sur la santé de l'être humain (polluants principaux : plomb, chlorure de vinyle, etc)
- Effets respiratoires : impact sur les difficultés respiratoires liées à une exposition à certains polluants comme SO₂, CO et NO_x
- Radiations : impact lié à l'émission des radiations
- Destruction de la couche d'ozone : Impact sur la destruction de la couche d'ozone opérée par certains polluants
- Oxydation Photochimique : impact lié à la formation d'oxydants à partir d'oxyde d'azote et d'hydrocarbure, sous l'action du soleil, rendant les pluies acides.

- Acidification aquatique : impact lié à l'acidification des sols ou des milieux aquatiques due à l'utilisation de polluants comme les oxydes nitreux (NO_x)
- Eutrophisation aquatique: impact lié à la modification et à la dégradation des milieux marins due à l'utilisation de polluants, comme le phosphore, qui génèrent la production d'algues (agit comme un surplus de nutriments)
- Acidification/Eutrophisation des sols : même impact que les deux précédents mais au niveau des sols (trop grande quantité de phosphore, par exemple)
- Toxicité terrestre et aquatique: impact lié à la pollution des sols ou des milieux marins, notamment par le plomb et les nitrates.
- Occupation des sols : impact lié aux sols occupés pour de la culture par exemple.
- Changements climatiques : impact lié au réchauffement climatiques et liés aux polluants tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH₄).
- Energies non renouvelables : impact lié à la production d'énergie qui n'est pas renouvelable
- Ressources naturelles et minérales : on entend par cette catégorie d'impact, les ressources naturelles et minérales NON renouvelables et dont l'exploitation, comme le pétrole par exemple, peut avoir un effet néfaste sur l'environnement.

Les résultats des analyses seront le plus souvent donnés sous forme de graphique représentant l'impact de la production d'un produit sur les différentes catégories de dommages. L'axe vertical des graphiques est en Pt (point). Il s'agit d'une unité arbitraire permettant de comparer toutes les catégories entre elles. Un point représentant les dommages pour une personne par an.

Dans la partie «résultats et discussion» qui suit, les premiers résultats sont présentés dans les deux catégories d'impact (problèmes et dommages) pour avoir une idée des deux représentations existantes. Les résultats suivants ne seront représentés que par catégories dommages pour simplifier la lecture.

5.4 Résultats et discussion

5.4.1 Comparaison du HDPE pur avec les amidons purs

Une première comparaison, selon les hypothèses présentées plus haut, est effectuée entre la production de 1kg de granulés de HDPE pur et la production de 1 kg de poudre d'amidon pur.

Bien que le produit final soit différent (mélanges TPS/PE), cette analyse préliminaire est jugée intéressante dans le sens où les productions des matières premières, nécessaires par la suite pour la fabrication des mélanges, sont comparées.

Deux types d'amidon ont été comparés avec le PE : l'amidon de pomme de terre et l'amidon de maïs. Une comparaison a également été faite entre le PE et l'acide polylactique (PLA) qui est un polymère biodégradable de substitution classique aux polymères synthétiques, dont la production est faite à partir d'amidon de maïs et dont la donnée complète existait dans le logiciel.

- Production de 1kg de HDPE pur : Deux données sont nécessaires dans SimaPro pour sa fabrication : la production de granulés de PE et le transport (100 km) du site de fabrication au site de production (là où les mélanges sont fabriqués par la suite). La donnée complète pour la production du PE est européenne et est fournie par l'Industrie Européenne des plastiques (PlasticEurope). Pour le transport, la donnée est également européenne mais aucune source précise n'est donnée.
- Production de 1 kg d'amidon pur : trois données sont nécessaires dans Sima Pro : la production de maïs (ou de pommes de terre), l'extraction de l'amidon du maïs (ou de la pomme de terre) et le transport jusqu'au site de production. La donnée de production du maïs est américaine mais aucune source n'est donnée. Il en est de même pour la production de la pomme de terre. Les deux données de transformation en amidon du maïs et de pomme de terre sont européennes. La source n'est pas indiquée dans les deux cas. Quant au transport, c'est la même donnée que pour le PE et c'est cette donnée qui sera systématiquement utilisée pour tous les transports.

(b)

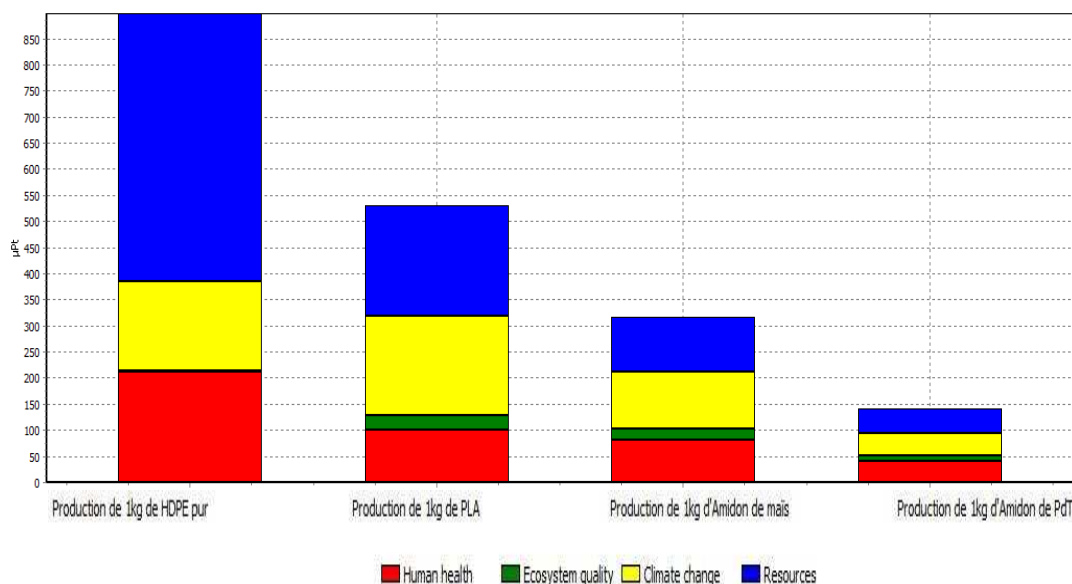


Figure 5-1 : Comparaison des productions du PE, du PLA, de l'amidon de maïs et de l'amidon de pomme de terre par catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique.

On peut constater sur les deux graphiques de la Figure 5-1 que la production de l'amidon de pomme de terre est le produit qui génère le moins d'impact dans sa totalité (environ 150 μ Pt pour presque 900 pour le PE). La production de HDPE génère une utilisation beaucoup plus importante de ressources non renouvelables due à son origine pétrolière et sa production a également plus de répercussions sur les changements climatiques que celles des deux amidons. Le seul avantage du HDPE sur les amidons vient de son très faible impact sur les écosystèmes étant donné que son origine n'est pas agricole contrairement aux deux amidons.

En ce qui concerne la production de HDPE d'un point de vue des catégories orientées problèmes Figure 5-1 a), l'utilisation des ressources non renouvelables comme le pétrole est le principal impact lié à sa production. Cependant, sa production n'a aucun impact sur l'occupation des sols contrairement à tous les autres produits comparés même si pour l'amidon de pomme de terre, cet impact est peu visible. On peut aussi constater que les impacts « réchauffement climatique » et « effets respiratoires » sont également très importants pour tous les produits testés. Le PLA par exemple est le pire des scénarios en ce

qui concerne le réchauffement climatique alors que l'amidon de pomme de terre est le meilleur.

En ce qui concerne les deux amidons, la production de l'amidon de pomme de terre semble être celle qui génère le moins d'impact pour toutes les catégories de dommages. Ceci peut être expliqué par le fait qu'1kg de maïs donne environ 66% d'amidon alors que la pomme de terre en fournit presque 85%. Il faut donc plus de matière première pour avoir 1 kg d'amidon de maïs que 1kg d'amidon de pomme de terre. Ceci a donc plus d'impact sur la production au niveau de l'occupation des sols et donc sur la qualité des écosystèmes. De ce fait, tous les mélanges réalisés à partir d'amidon de maïs seront toujours moins favorables pour l'environnement que ceux réalisés avec l'amidon de pomme de terre.

Il est facilement visible que la production des deux amidons à partir du maïs et de la pomme de terre a moins d'impact que celle du PLA. La comparaison peut être faite sur la totalité des impacts ou sur une catégorie en particulier.

5.4.2 Comparaison du HDPE pur avec les amidons thermoplastiques de maïs et de pomme de terre

Dans cette partie, toujours selon les hypothèses présentées plus haut, une comparaison est effectuée entre la production de 1kg de granulés de PE pur et la production de 1 kg d'amidon thermoplastique TPS.

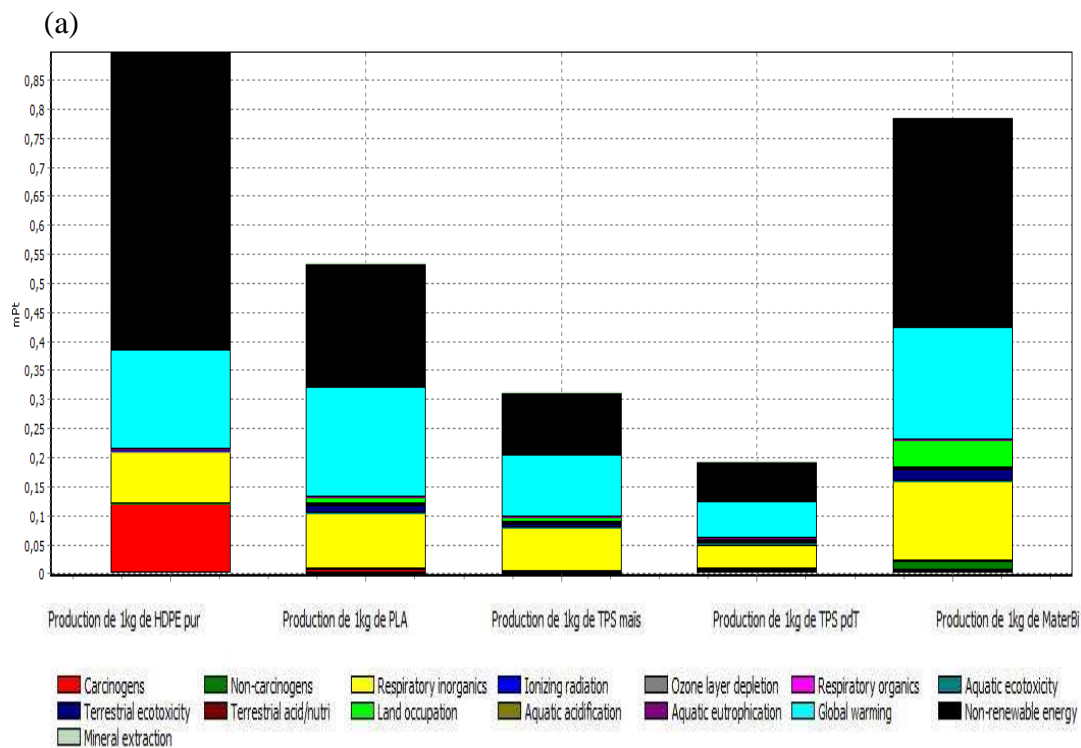
Là encore, bien que le produit final soit différent (mélanges TPS/PE), cette analyse est jugée intéressante car elle permet de comparer des plastiques classiques (synthétiques) et des bioplastiques (PLA et TPS).

On compare donc ici la production de 1 kg de HDPE pur avec 1kg de TPS de maïs, 1kg de TPS de pomme de terre, 1 kg de PLA et 1 kg d'un grade MaterBi de chez Novamont (Italie) qui est un TPS industriel et dont la donnée de production est entièrement donnée dans SimaPro.

Pour la production du PE et du PLA, les mêmes données que précédemment sont sélectionnées dans le logiciel.

- Production de 1kg de MaterBi pur : Deux données sont nécessaires dans SimaPro pour sa fabrication : la production de granulés de MaterBi et le transport (100 km) au site de production. La donnée pour la production du MaterBi est européenne et est fournie par Novamont.
- Production de 1kg de TPS de maïs ou de blé : Les données utilisées pour la production des deux amidons sont réutilisées. Le procédé d'extrusion mentionné dans les hypothèses est utilisé pour la fabrication des TPS. Cette donnée est d'origine européenne mais adaptée à notre laboratoire et ce procédé sera utilisé pour toutes les étapes d'extrusion à venir. Dans un premier temps, on considère le glycérol comme sous-produit du biodiésel et seul son transport est donc pris en compte. Dans un deuxième temps, la donnée de production du glycérol telle que mentionnée dans les hypothèses sera ajoutée à SimaPro, les quantités seront adaptées (64% d'amidon et 36% de glycérol). Aucune source n'est mentionnée dans la donnée.

Les résultats, excluant la production du glycérol ou non sont données en Figure 5-2 et Figure 5-3 respectivement.



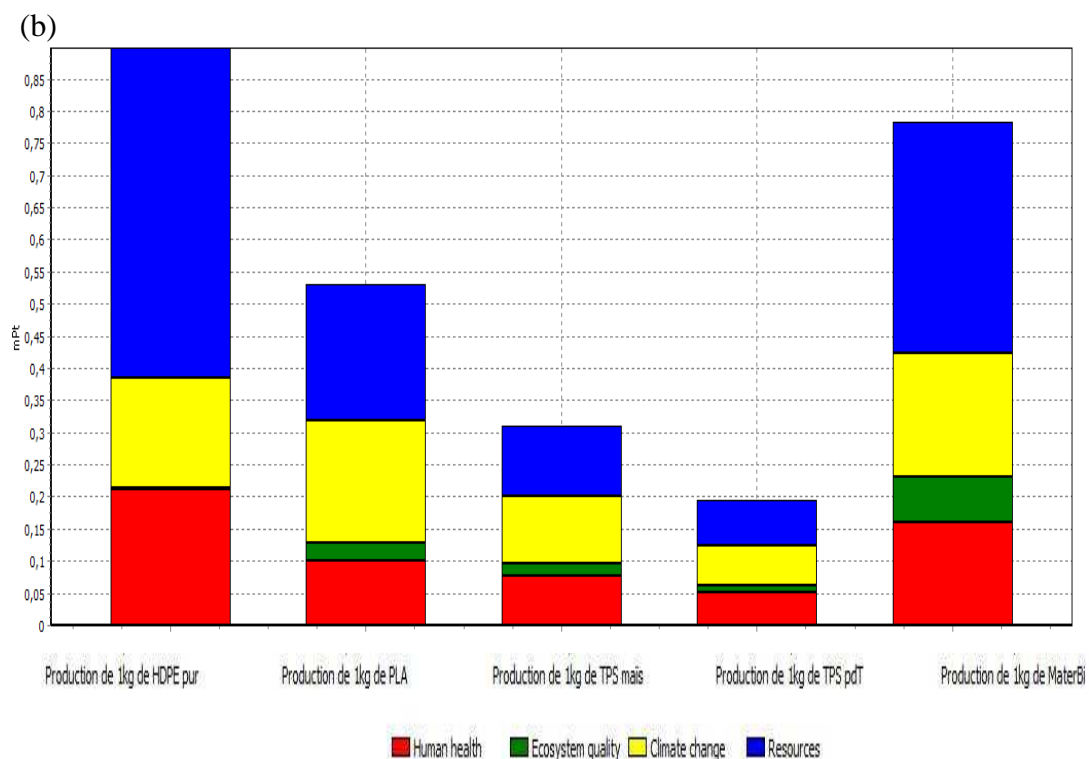
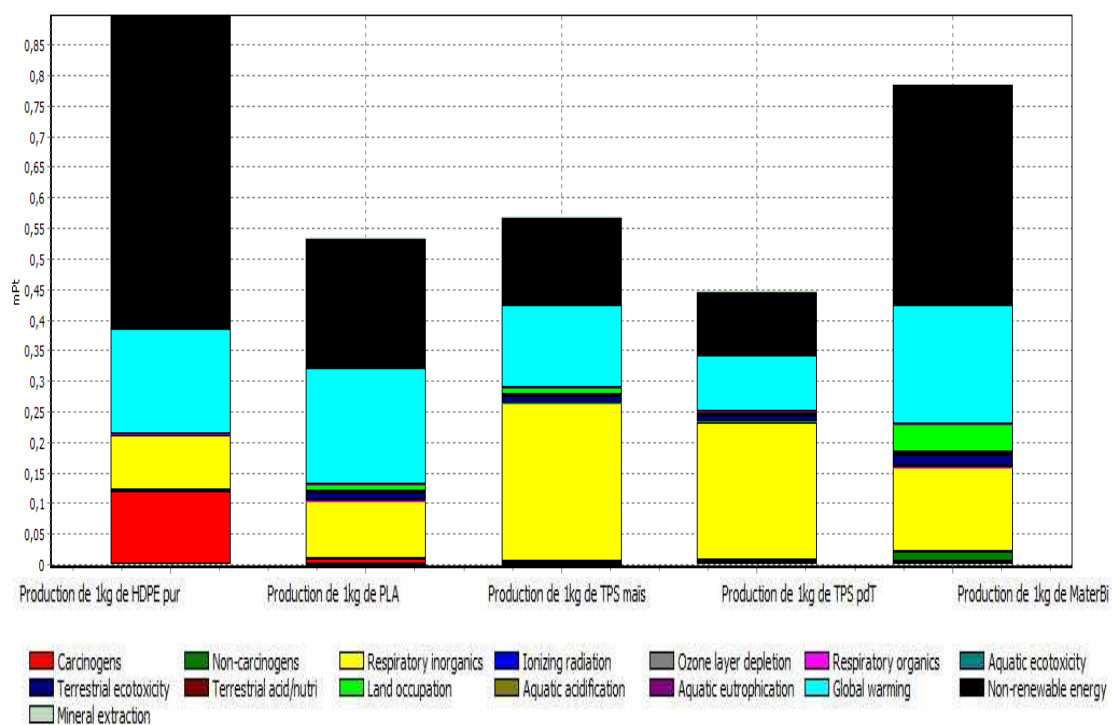


Figure 5-2 : Comparaison des productions du PE, du PLA, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre et du Mater Bi par catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique. La production du Glycérol n'est pas prise en compte.

(a)



(b)

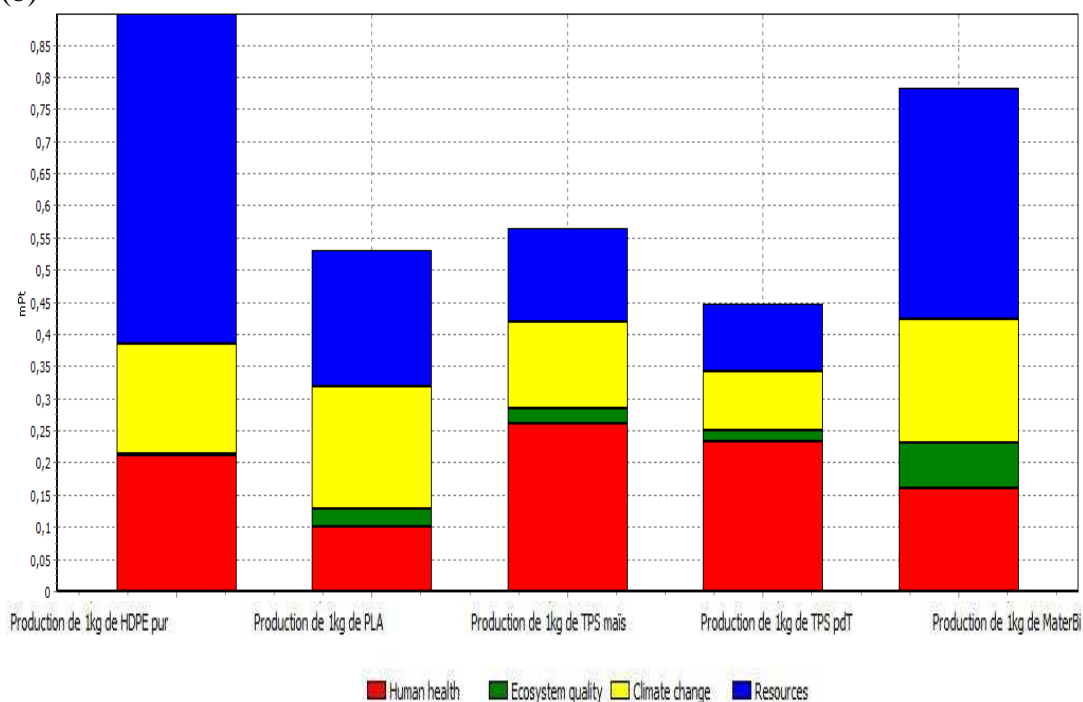


Figure 5-3 : Comparaison des productions du PE, du PLA, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre et du Mater Bipar catégories problème (a) et catégories dommages (b) regroupés en score unique. La production du Glycérol est prise en compte.

Lorsque l'on considère le glycérol comme un sous-produit du biodiésel, il est visible, (Figure 5-2), que la production des TPS de maïs et de pomme de terre a toujours moins de conséquence sur l'environnement que la production du PE et du PLA, (200 à 300 μ Pt contre 900 pour le PE et presque 550 pour le PLA). Ce dernier étant fabriqué à base d'amidon de maïs et synthétisé chimiquement, il paraît logique que les impacts soient plus élevés que pour la fabrication du TPS de maïs. La production du MaterBi, TPS industriel, a également des impacts plus importants sur l'environnement que la production des deux autres TPS (800 μ Pt). Cela provient du fait qu'il est fabriqué, selon la donnée du logiciel, à base de maïs mais aussi de composés fossiles ce qui a un impact non négligeable sur les ressources non renouvelables. Puisque le MaterBi est déjà défavorable à ce stade, il le sera pour toutes les analyses futures en comparaison aux deux autres TPS. Cependant, il sera conservé à titre de comparaison.

Lorsque l'on considère la production de glycérol lors de la fabrication des TPS, Figure 5-3, la tendance change, le PLA devenant moins coûteux d'un point de vue environnemental que le TPS de maïs. Cela vient peut-être du fait que la production de glycérol a un fort impact sur la santé humaine. Cependant la production de TPS de pomme de terre reste encore la meilleure option d'un point de vue environnemental excepté si l'on considère la catégorie de la santé humaine où le MaterBi et le PLA sont meilleurs.

5.4.3 Analyse des procédés de fabrication

A ce stade de l'étude, avant de procéder à l'ACV des mélanges TPS/PE, la question de savoir quelle étape du procédé de fabrication du TPS provoque le plus d'impact se pose. Le cas du TPS de pomme de terre est montré ici en détail mais il est possible de réaliser cette même opération pour tous les autres produits. Pour fabriquer le TPS de pomme de terre, il faut, comme préciser plus haut, prendre en compte 5 procédés (on exclut ici la production du glycérol pour simplifier) que l'on répertorie dans SimaPro:

- La culture de la pomme de terre (donnée précisée en 5.4.1)
- L'extraction de l'amidon de pomme de terre (donnée précisée en 5.4.1)
- Le transport de l'amidon vers le site de production (donnée précisée en 5.4.1)
- Le transport du glycérol vers le site de production (même si la production du glycérol n'est pas prise en compte, son transport vers le site de production doit l'être) (donnée précisée en 5.4.1)
- Le procédé d'extrusion pour fabriquer le TPS (donnée précisée dans les hypothèses en 5.2)

Le résultat des impacts liés à chaque procédé de fabrication est montré en Figure 5-4.

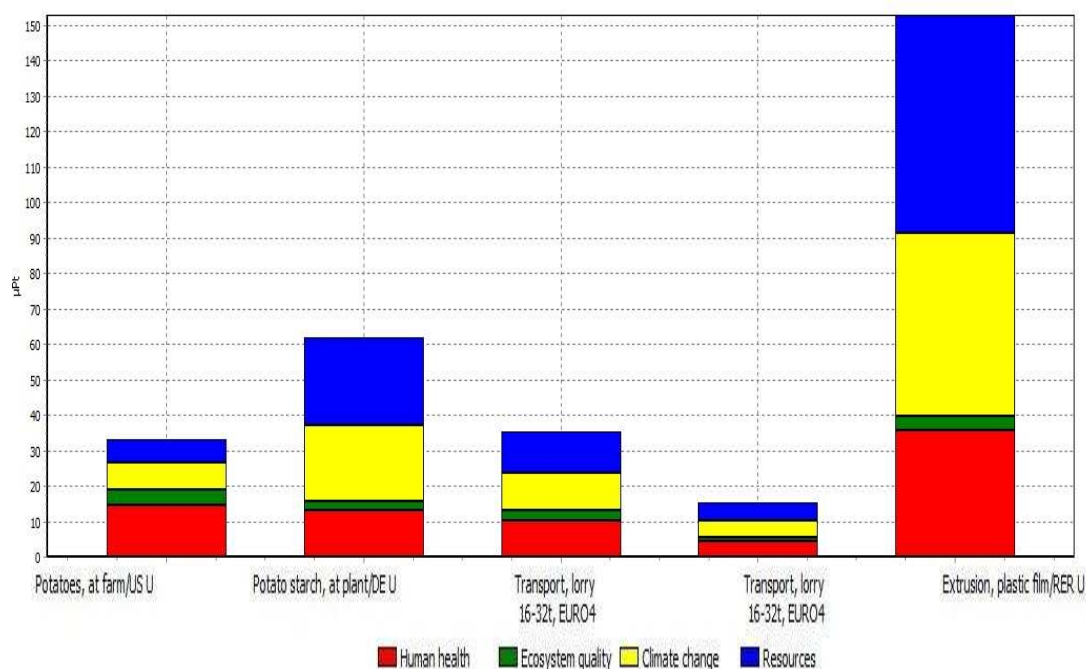


Figure 5-4 : Comparaison des impacts liés aux différents procédés de la fabrication du TPS de pomme de terre regroupés en score unique par catégories de dommages.

Ici, il est facile de constater que le procédé d'extrusion est le procédé de fabrication qui génère le plus d'impact (150 μ Pt) notamment à cause de sa grosse demande en énergie.

D'après le logiciel SimaPro, la consommation en électricité nécessaire pour extruder le TPS est ce qui génère le plus d'impact sur la fabrication du TPS.

5.4.4 Comparaison PE pur avec les mélanges TPS/PE

On compare dans cette partie, toujours selon les hypothèses présentées plus haut, la production de 1kg de granulés de HDPE pur et la production de 1 kg de mélange PE/TPS. On considère des mélanges réalisés avec le TPS de maïs, le TPS de pomme de terre et le TPS MaterBi. Les proportions TPS20%/PE80% et TPS50%/PE50% sont comparés. Pour le PE, les données sont les mêmes que celles utilisée précédemment.

- Production de 1kg de TPS/PE : pour faire 1kg de mélange, on utilise les données répertoriées pour les différents TPS et celles répertoriées pour le PE pur. On modifie simplement les quantités de chaque composé constituant le mélange pour obtenir 1 kg de matériau TPS20%/PE80% ou TPS50%/PE50%. On ajoute une étape d'extrusion supplémentaire pour fabriquer le mélange. Comme précédemment, on considère ou non le glycérol dans la production des mélanges.

Les résultats sont donnés en Figure 5-5 et Figure 5-6.

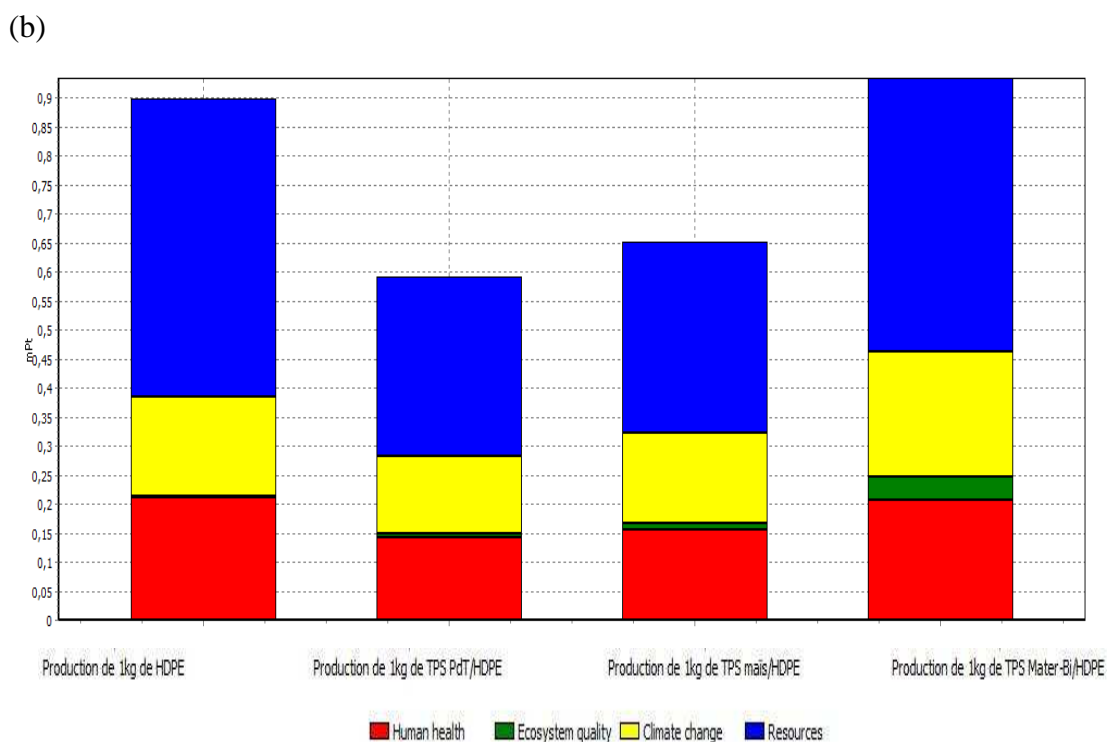
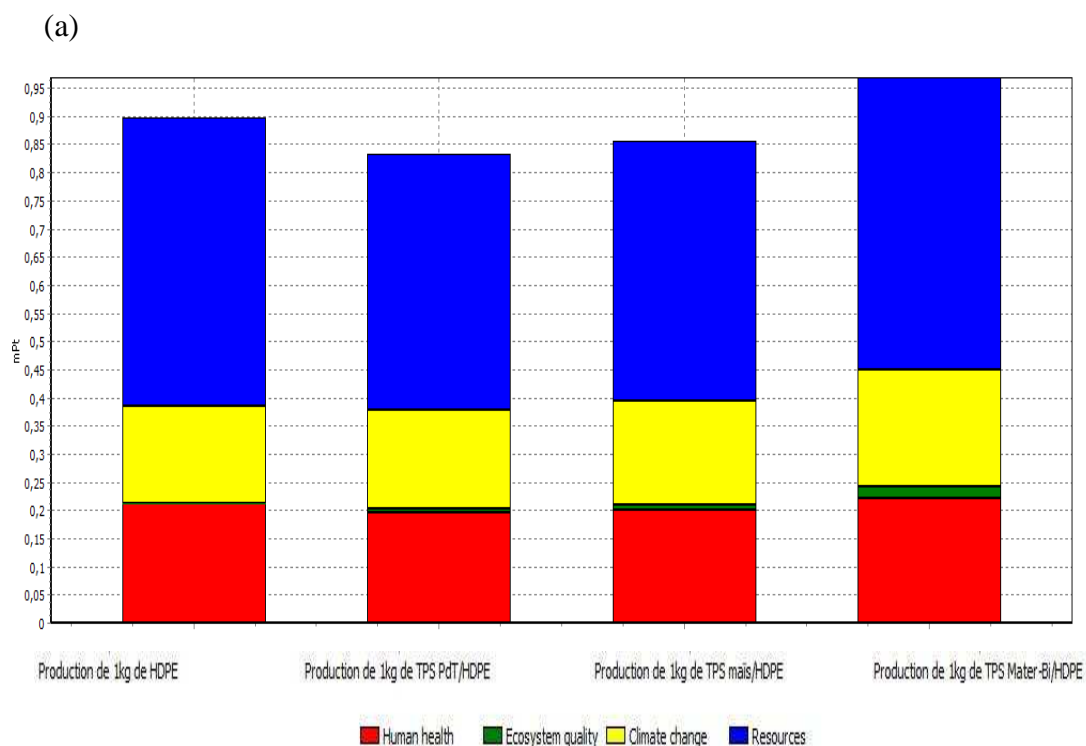


Figure 5-5 : Comparaison des production du PE, du TPS pomme de terre/PE, du TPS maïs/PE et du Mater-Bi/PE par catégories de dommages, regroupées en un score unique. Les ratios des mélanges sont 20%TPS/80%PE (a) et 50%TPS/50% PE (b). Le glycérol n'est pas pris en compte.

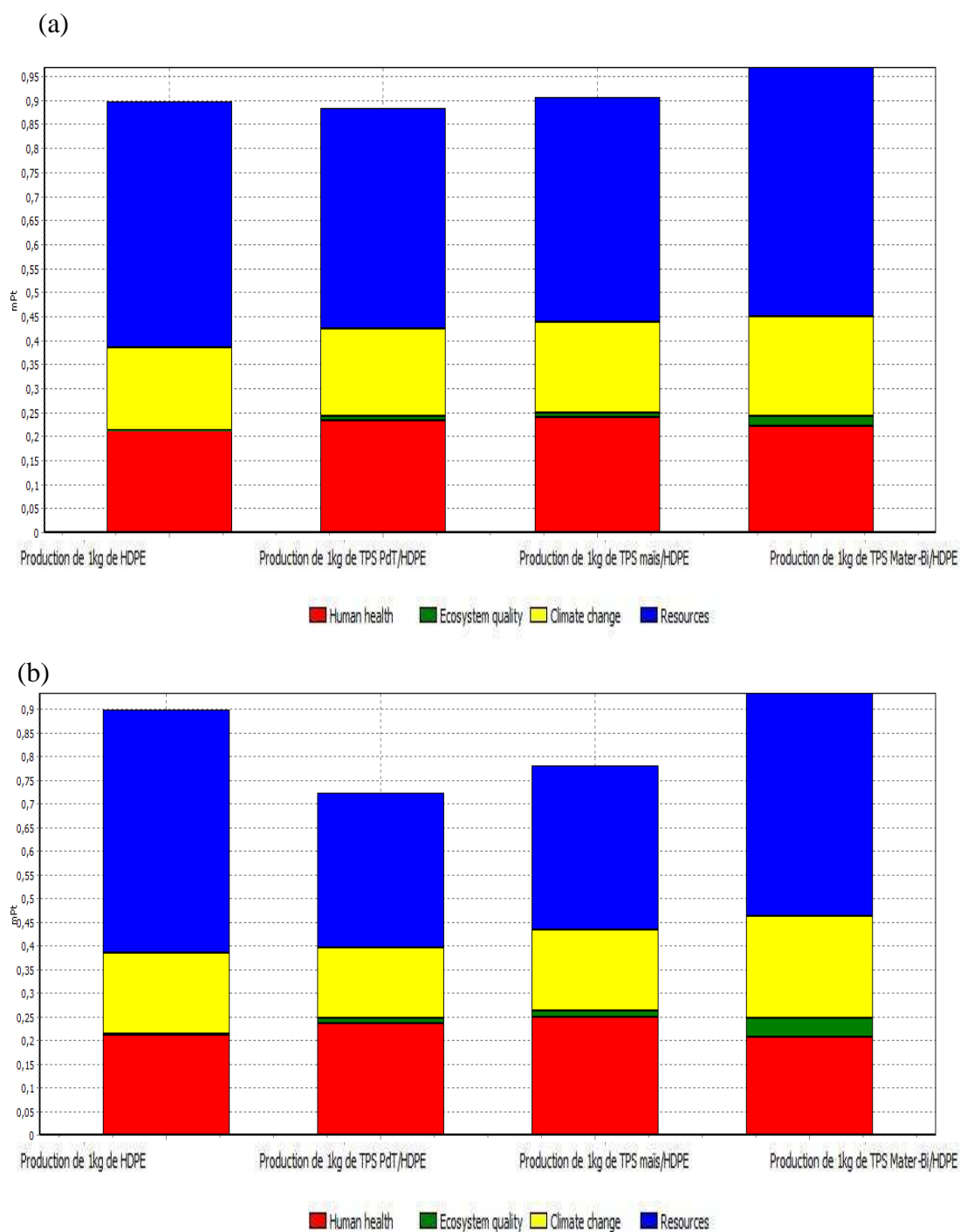


Figure 5-6 : Comparaison des production des PE, du TPS pomme de terre/PE, du TPS maïs/PE et du Mater-Bi/PE par catégories de dommages, regroupées en un score unique. Les ratios des mélanges sont 20% TPS/80% PE (a) et 50% TPS/50% PE (b). Le glycérol est pris en compte.

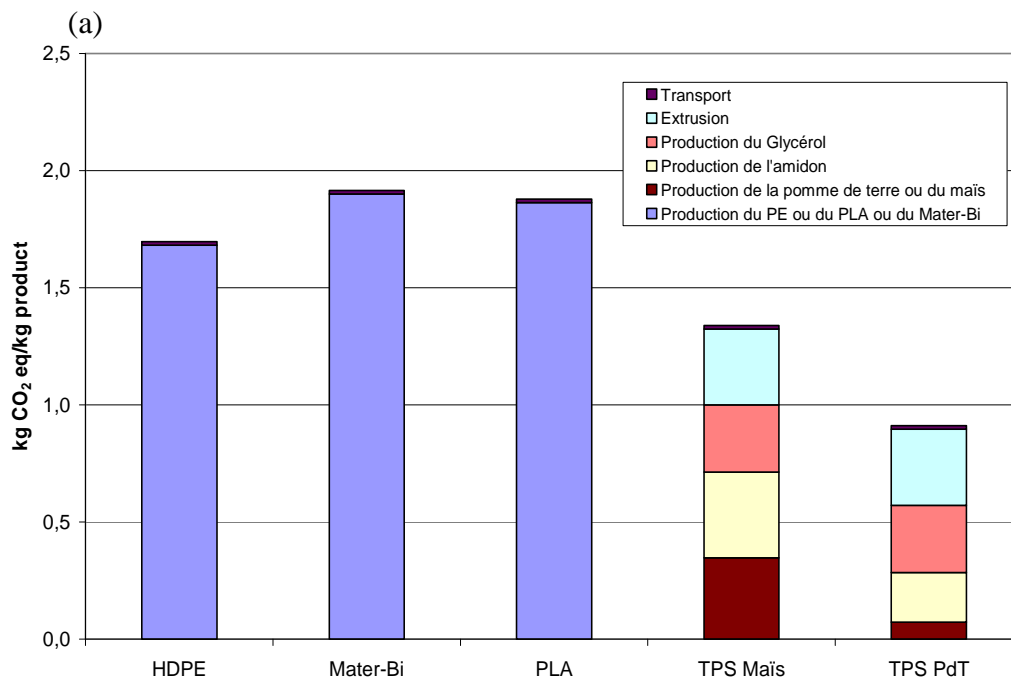
Pour le ratio 20/80, Figure 5-5 (a), les 2 mélanges TPS pomme de terre/PE et TPS maïs/PE sont les meilleurs scénarios que le Mater-Bi/PE pour les raisons citées précédemment. Avec les hypothèses considérées, on constate que 20% de TPS dans le produit est insuffisant (850 et 855 μ Pt pour les TPS/PE de maïs et de pomme de terre contre 900 pour le PE) pour véritablement diminuer l'impact environnemental par rapport au produit en PE pur (mise à part le fait qu'une partie des ressources utilisées est renouvelable, ce qui n'est pas négligeable). Mais pour les deux mélanges TPS/PE, il y a plus de transports associés au déplacement des différents produits et il y a également l'étape d'extrusion de production du mélange qui se rajoute : les résultats pourraient changer si par exemple, le PE était produit loin du site de fabrication des mélanges et le TPS tout à côté. Le gain généré par la réduction de la quantité de PE utilisé est par contre nettement visible lorsque l'on passe d'un ratio 20/80 à un ratio 50/50, Figure 5-5 (b), où là, l'utilisation des mélanges est clairement plus intéressante (on passe de 900 μ Pt pour le PE à 650 et 600 μ Pt pour les deux TPS/PE de maïs et de pomme de terre).

La même étude a été réalisée en prenant en compte la production du glycérol, Figure 5-6. Compte tenu du fait que l'inclusion du glycérol augmente l'impact sur la santé humaine, pour un mélange 20/80, le mélange TPS de maïs/PE est défavorable par rapport au PE pur mais cela reste un écart assez faible. Le TPS de pomme de terre /PE est lui un peu en deçà mais là aussi, l'écart est assez faible. En revanche les deux mélanges TPS/PE restent meilleurs que le PE lorsque l'on passe à un ratio de 50/50 (725 et 775 μ Pt pour les TPS/PE de pomme de terre et de maïs contre 900 μ Pt pour le PE).

5.4.5 Étude particulière sur les gaz à effet de serre

On a souhaité, pour cette partie, s'intéresser à une des catégories d'impact très mise en avant de nos jours : la production de gaz à effet de serre (réchauffement climatique). Il a été possible, pour chaque ACV réalisée d'isoler les données concernant les effets sur le réchauffement climatique. Ces données ont été par la suite comparées entre elles pour voir quel produit génère le moins d'impact pour cette catégorie. Le glycérol a été pris en compte afin de montrer le pire des scénarios et les mélanges TPS/PE considérés sont les mélanges

50%-50%. Les résultats sont donnés en Figure 5-7. L'unité de l'axe vertical est une unité globale $\text{kgCO}_2\text{eq/kg}$ et qui réunit tous les gas à effet de serre sous la référence du CO_2 .



(b)

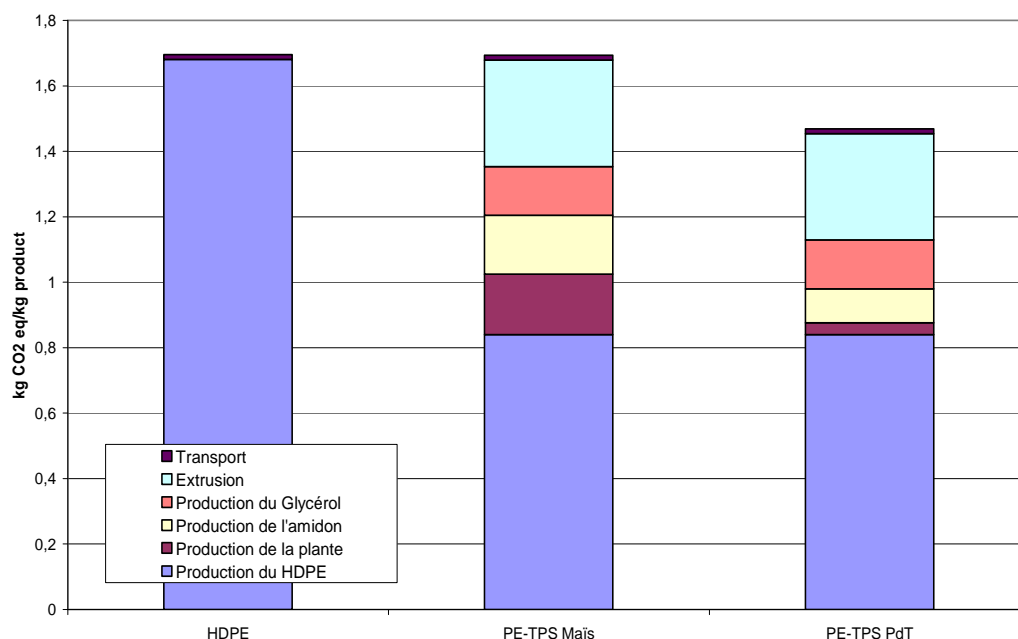


Figure 5-7 : Effet sur les gaz à effet de serre : (a) du PE, du TPS de maïs, du TPS de pomme de terre (PdT), du PLA et du MaterBi et (b) des mélanges TPS/PE (50%/50%). Le glycérol est pris en compte.

Du point de vue des gaz à effet de serre, la production des amidons reste plus avantageuse que celle du PE pur, du PLA ou du MaterBi. La différence entre les deux amidons vient du fait que la production de la plante de maïs est différente et nécessite plus de culture que celle de la pomme de terre. De cela, la transformation en amidon s'en trouve affectée. En ce qui concerne les mélanges, leur utilisation reste plus intéressante que d'utiliser le PE pur mais pas de beaucoup pour le mélange TPS de maïs/PE. Les étapes de transformation qui se rajoutent pour les mélanges n'étant pas tout à fait compensées par le gain gagné en utilisant moins de PE. Cette analyse est comparée à l'analyse réalisée par Cerestech, comparant 1 kg de PE pur avec 1kg de TPS contenant 31% de glycérol (Cerestech, 2008). Dans ce rapport, la production de 1 kg de PE pur génère un impact sur les gaz à effet de serre d'environ 2,7 kgCO₂eq/kg. Or notre analyse n'en recense que 1,7. En revanche, pour le TPS de maïs, l'analyse de Cerestech montre un résultat de 0,21 contre 1,3 pour la notre. Ce sont de très grosses différences qui sont sans doute expliquées par le fait que les données ne proviennent sans doute pas du même endroit. En effet, dans notre cas, beaucoup de données

proviennent d'Europe et contribuent peut-être à la diminution observée pour le PE (donnée européenne dans notre cas). Il est donc sans doute moins nocif pour l'environnement de fabriquer le PE dans les conditions européenne (électricité, transport, etc) que dans celles du continent nord-américain. Pour le maïs, cette tendance semble s'inverser. Cependant, il a été remarqué, en considérant avec plus d'attention les données nord-américaine utilisées pour l'analyse de Cerestech que certains polluants ou matières premières n'étaient pas prise en compte, ce qui peut aussi jouer sur les résultats finaux et expliquer cette différence.

5.4.6 Conclusion et Perspectives

Il a été vu dans ce chapitre, que les mélange 20%TPS/80%HDPE ne possèdent pas une quantité suffisante de TPS pour diminuer les impacts sur l'environnement de façon significative par rapport à un matériau en PE pur. Avec les hypothèses que l'on a établi, il faut donc plus de TPS dans les mélanges, ce qui est prouvé lors de l'analyse faite sur les mélanges 50%TPS/50%HDPE. Ces derniers mélanges ont montré une diminution significative des impacts (on passe de 900 μ Pt pour le HDPE à 725 μ Pt pour le mélange PE/TPS de pomme de terre en considérant le glycérol ou à 600 μ Pt si on ne le considère pas).

Dans le cas où l'on considère le glycérol, on a attribué tous les impacts de production sur le glycérol et on a considéré le co-produit (acides gras) comme un sous-produit. La tendance observée entre le PE pur et les mélanges de TPS pour un ratio de 20/80 pourrait bien changer si on attribuait 50% des impacts aux acides gras. Le glycérol aurait du coup moins d'impact sur l'environnement et plus particulièrement sur la santé humaine et les résultats pourraient s'en trouver changés. Cependant, les résultats des TPS sans glycérol sont tellement proches de ceux du PE qu'il est fort à parier que cette tendance ne changera pas mais elle pourrait être moins importante.

Les hypothèses de départ peuvent également être modifiées comme par exemple pour le transport : il serait intéressant de modifier la distance et le type de transport (ferroviaire, fluvial) pour voir l'influence sur les résultats finaux.

Il serait bon de pouvoir comparer ces produits avec ceux dont l'origine de l'amidon est différente (tapioca et blé). Pour cela, les données devront être créées manuellement

puisqu'elles n'existent pas dans les bases de données de SimaPro pour le moment. Finalement, les dernières étapes de l'ACV, à savoir la mise en œuvre d'un produit fini, son utilisation et sa fin de vie doivent être analysées pour avoir une idée complète des impacts de ce type de produit sur l'environnement.

CHAPITRE 6: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

Au cours de cette étude, on a cherché à déterminer la structure chimique du copolymère « idéale » pour compatibiliser les mélanges PE/TPS. Cela dans le but de minimiser son utilisation tout en garantissant une morphologie et des propriétés mécaniques et d'impact équivalentes, voire améliorées.

Différents copolymères ont donc été testés dans ce but : PE-g-MA, PP-g-MA, PE-Mac-MA, PE-Eac-MA et PE-Bac-MA. La morphologie, la rhéologie, les propriétés mécaniques en traction ainsi que la résistance à l'impact ont été testés. Il s'est avéré d'un point de vue de la morphologie que le PP-g-MA et le PE-Mac-MA ont tous les deux donné des C_{crit} équivalentes à celui du PE-g-MA qui était notre agent interfacial de référence. Cependant, en ce qui concerne le PP-g-MA, l'émulsion n'est pas suffisante et ne permet pas une taille de particule satisfaisante. En revanche, le PE-Mac-MA donne une taille de particule proche de celle obtenue avec PE-g-MA. Les meilleurs résultats sont obtenus avec PE-Eac-MA et PE-Bac-MA qui ont permis de diminuer C_{crit} de 9% à 6% voire 4%, la taille de particules restant très proche de la valeur référence obtenue avec l'utilisation du PE-g-MA. Il a même été possible, grâce aux travaux précédents dans ce laboratoire, d'établir une courbe maîtresse donnant le rayon de giration de l'agent interfacial en fonction de la densité de copolymère à l'interface, permettant ainsi de montrer l'influence du poids moléculaire de l'agent interfacial sur leur efficacité.

L'utilisation des terpolymères PE-acrylique ester-MA permet également d'améliorer de façon considérable les propriétés mécaniques. Les trois terpolymères ont donné de bons résultats, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour le PE-Eac-MA et PE-Bac-MA avec une elongation à la rupture atteignant presque 800%, valeur la plus haute répertoriée à ce jour. Les résultats obtenus avec PP-g-MA sont décevants, ne dépassant pas la valeur

obtenue avec PE-g-MA. Il est également à noter une forte corrélation entre la morphologie et les propriétés mécaniques, les propriétés mécaniques maximales étant atteintes à C_{crit} .

Il en est de même pour les propriétés d'impact obtenues, une forte corrélation entre la morphologie et la résistance à l'impact est à noter. Deux comportements ont été observés lors des tests. Le premier correspond aux comportements des mélanges avec PE-g-MA et PP-g-MA et se caractérise par une diminution de l'énergie d'impact suivie d'un plateau apparaissant à C_{crit} . Le deuxième comportement concerne les terpolymères PE-ester acrylique-MA et se caractérise par une diminution très rapide, suivi d'une augmentation de l'énergie d'impact pour finalement se stabiliser à C_{crit} . L'augmentation de l'énergie permet d'obtenir des résistances à l'impact quasiment équivalentes à celle des mélanges PE-TPS sans compatibilisant. Même s'il a été assez difficile d'expliquer ses résultats avec certitude du fait qu'une étude complète sur la rupture n'a pas été effectuée, deux voies d'explications ont été explorées, l'élasticité de l'interface et la cavitation des particules.

Dans un second temps de l'étude, une analyse de cycle de vie (ACV) a été réalisée sur ce type de mélanges. Plusieurs étapes et diverses hypothèses ont été nécessaires afin de réaliser cette analyse de façon rigoureuse. L'étude des amidons purs a d'abord été faite en ce limitant à la production « du berceau à la porte », c'est-à-dire que l'utilisation du produit ainsi que le recyclage et fin de vie du produit n'ont pas été pris en compte dans cette étude. Par la suite, le cycle de vie des TPS correspondant aux amidons ont été réalisés et finalement, la production des mélange PE/TPS en tant que tels a été étudiée. Il ressort de cette étude que l'utilisation des mélanges PE/TPS avec un amidon issu de la pomme de terre est la meilleure option pour une grande quantité des catégories d'impact répertoriées par le logiciel utilisé. Il faut cependant rester critique sur ces résultats compte tenue des hypothèses faites pour l'étude. Il faut également faire attention à la catégorie d'impact que l'on considère, le résultat pouvant être différent d'une catégorie à l'autre, bien que la majorité privilégie quand même la ressource pomme de terre.

6.2 Recommandations pour travaux futurs

Dans le cadre de travaux futurs, il serait sage de compléter et détailler l'étude sur la courbe R_g en fonction de Σ pour confirmer la tendance observée. Il faudrait envisager de bien étudier l'influence de paramètres tels que le type de système, le type d'agents interfacial, les conditions de mélanges...

Une étude plus poussée sur la rupture des échantillons contenant PE-ester acrylique-MA devra également être envisagée. En effet, les résultats inattendus fournis par les terpolymères PE-ester acrylique-MA n'ont pas pu être expliqués avec certitude et une étude plus poussée permettrait de retenir ou réfuter les possibles explications données.

Enfin, une meilleure compréhension de ce qu'il se passe à l'interface pourra être étudiée. Il serait bon effectivement de confirmer la présence de micelle (perte de copolymère dans la matrice) ou non dans les mélanges et voir s'il est possible de quantifier ces micelles. Il serait aussi intéressant de voir comment le copolymère se place à l'interface ainsi que la manière dont le greffage se fait à l'interface (un ou plusieurs greffages par chaîne d'agent interfacial). Cela permettrait de confirmer nos hypothèses en ce qui concerne les résultats sur les propriétés mécaniques.

On pourra par la suite étendre l'étude à des mélanges PE/TPS contenant une plus grande quantité d'amidon afin de vérifier la conservation des propriétés ou non. Le polymère synthétique pourra également être passé du PE au PP, deuxième polymère le plus utilisé au monde. Les copolymères devront être modifiés en fonction de ce changement, pourquoi pas un PP-ester acrylique-MA ? On cherchera à obtenir le même type de propriétés mécaniques que celles obtenues pour les mélanges PE/TPS.

En ce qui concerne la partie ACV, il serait sage de compléter l'étude sur l'analyse du cycle de vie afin d'avoir une analyse plus complète, « du berceau à la tombe ». Un travail plus poussé sur la récolte des données pourra s'avérer nécessaire afin d'avoir plus de détails et plus de précision sur les résultats. Enfin, les hypothèses posées au départ comme le transport par exemple, pourront être vérifiées.

RÉFÉRENCES

- Adedeji, A., Lyu, S., & Macosko, W. (2001). Block copolymers in homopolymer blends: Interface vs micelles. *Macromolecules*, 34(25), 8663-8668.
- Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
- Averous, L., Fauconnier, N., Moro, L., & Fringant, C. (2000). Blends of Thermoplastic Starch and Polyesteramide: Processing and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(7), 1117-1128.
- Averous, L., & Fringant, C. (2001). Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, 41(5), 727-734.
- Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Kowalewski, T. (1999). The morphology and orientation of polyethylene in films of sub-micron thickness crystallized in contact with calcite and rubber substrates. *Polymer*, 40(9), 2367-2380.
- Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (1999a). Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers. *Polymer*, 40(9), 2331-2346.
- Bartczak, Z., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (1999b). Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*, 40(9), 2347-2365.

- Bartczak, Z., & Galeski, A. (1999). Yield and plastic resistance of alpha-crystals of isotactic polypropylene. *Polymer*, 40(13), 3677-3684.
- Bikiaris, D., & Panayiotou, C. (1998). LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(8), 1503-1521.
- Bikiaris, D., Prinos, J., Koutsopoulos, K., Vouroutzis, N., Pavlidou, E., Frangis, N., et al. (1998). LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 287-291.
- Bio Intelligence Service. (2007). *Synthèse d'Études Environnementales sur des Plastiques de Différentes Origines (Renouvelables et Fossiles)*. Angers: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie.
- Cerestech. (2008). Greenhouse Gas (GHG) emissions Viewed From a Cradle to Gate Life Cycle Perspective. <http://www.cerestech.ca/Cerestech-Cereloy%20Eco%20HD%20GHG%20emissions%20Canada.pdf>. Consulté le Mars 2009, tiré de <http://www.cerestech.ca>.
- Cigana, P., & Favis, B. D. (1998). Relative efficacy of diblock and triblock copolymers for a polystyrene/ethylene-propylene rubber interface. *Polymer*, 39(15), 3373-3378.
- Corté, L., Beaume, F., & Leibler, L. (2005). Crystalline organization and toughening: Example of polyamide-12. *Polymer*, 46(8), 2748-2757.
- Corté, L., & Leibler, L. (2007). A model for toughening of semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 40(15), 5606-5611.
- Dehennau, C., & Depireux, T. (1993). *Destructurised starch compsns. for forming stable articles/contains starch and modified polyolefin with gps. reactive with starch*

hydroxy gps., and provides improved transparency and tear strength Brevet européen EP 554939A2. Belgique: Solvay. Consulté le 11 août 1993, tiré de WOS.

Dinkel, F., Pohl, C., Ros, M., & Waldeck, B. (1996). *Life Cycle Assessment of Starch Polymers (Ökobilanz Stärkehaltiger Kunststoffe)* (271). Berne: BUWAL.

Dones, R., & Heck, T. (2006). LCA-based evaluation of ecological impacts and external costs of current and new electricity and heating systems. 2005 *Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, United States* (Vol. 895, pp. 37-50): Materials Research Society Warrendale PA 15086 United States.

Evangelista, R. L., Nikolov, Z. L., Sung, W., Jane, J., & Gelina, R. J. (1991). Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1841-1846.

Favis, B. D. (1994). Phase size/interface relationships in polymer blends: The emulsification curve. *Polymer*, 35(7), 1552-1555.

Favis, B. D., & Chalifoux, J. P. (1987). Effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polymer Engineering and Science*, 27(21), 1591-1600.

Favis, B. D., Paul, D. R., & Bucknall, C. B. (2000). *Polymer blends. Factors influencing the Morphology of immiscible polymer Blends in melt processing*. New York: John Wiley & Sons.

Favis, B. D., & Willis, J. M. (1990). Phase size/composition dependence in immiscible blends. Experimental and theoretical considerations. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 28(12), 2259-2269.

Flory, P. (1971). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press.

Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2002). *Chimie et Physico-chimie des Polymères*. Paris: Dunod.

French, D. (1984). *Starch chemistry and technology*. New York: Academic Science.

French, D., Whistler, R. L., Bemiller, J. N., & Paschall, E. F. (1984). *Starch: Chemistry and Technology*. London: Academic Press.

Gerngross, T. U. (1999). Can biotechnology move us toward a sustainable society? *Nature Biotechnology*, 17(6), 541-544.

Gerngross, T. U., & Slater, S. (2000). Scientific American.

www.sciam.com/2000/0800issue/0800gerngross.html. Consulté le Mars 2009, tiré de www.sciam.com.

Grace, H. P. (1982). Dispersion Phenomena In high viscosity immiscible fluid Systems and Application of static Mixers as dispersion Devices in such Systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3-6), 225-277.

Griffin, G. J. L. (1978). *Biodegradable polymer compsn./contg. major portion of hydrophobic starch granules* Brevet américain US 4125495. USA: Coloroll Ltd. Consulté le 14 novembre 1978, tiré de WOS.

Guilbot, A., & Mercier, C. (1985). *The Polysaccharides* (Vol. 3). New York: Academic Press.

- Harkins, W. D. (1941). A General Thermodynamic Theory of the Spreading of Liquids to form Duplex Films and of Liquids or Solids to form Monolayers. *Journal of Chemical Physics*, 9, 552-568.
- Harkins, W. D., & Felman, A. (1922). Films. The Spreading of Liquids and the Spreading Coefficient. *Journal of the American Chemical Society*, 44(12), 2665-2685.
- Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J., & Watkins, V. H. (1988). Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer*, 29(9), 1598-1602.
- Hong, K. M., & Noolandi, J. (1984). Effect of polydispersity on the microphase separation of a block copolymer system. *Polymer Communications (Guildford, England)*, 25(9), 265-268.
- Israels, R., Jasnow, D., Balazs, A. C., Guo, L., Krausch, G., Sokolov, J., et al. (1995). Compatibilizing A/B blends with AB diblock copolymers. Effect of copolymer molecular weight. *Journal of Chemical Physics*, 102(20), 8149.
- Joliet, O., Saadé, M., & Crettaz, P. (2005). *Analyse du cycle de vie : comprendre et réaliser un écobilan*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Kaplan, D. L., Mayer, J. M., Ball, D., McMassie, J., Allen, A. L., & Stenhouse, P. (1993). *Biodegradable Polymers and Packaging. Fundamentals of biodegradable polymers*. Basel: Technomic Publication.
- Karam, H. J., & Bellinger, J. C. (1968). Deformation and breakup of liquid droplets in simple shear field. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, 7(4), 576-581.

- Kausch, H.-H., Keskkula, H., & Paul, D. R. (2001). *Traité des matériaux 14. Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Krupp, L. R., & Jewell, W. J. (1992). Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environmental Science and Technology*, 26(1), 193-198.
- Lazzeri, A., & Bucknall, C. B. (1995). Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers. *Polymer*, 36(15), 2895.
- Lepers, J. C., Favis, B. D., & Tabar, R. J. (1997). Relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35(14), 2271-2280.
- Li, J., & Favis, B. D. (2002). Strategies to measure and optimize the migration of the interfacial modifier to the interface in immiscible polymer blends. *Polymer*, 43(18), 4935-4945.
- Liang, H., Favis, B. D., Yu, Y. S., & Eisenberg, A. (1999). Correlation between the interfacial tension and dispersed phase morphology in interfacially modified blends of LLDPE and PVC. *Macromolecules*, 32(5), 1637-1642.
- Lomellini, P., Matos, M., & Favis, B. D. (1996). Interfacial modification of polymer blends - the emulsification curve: 2. Predicting the critical concentration of interfacial modifier from geometrical considerations. *Polymer*, 37(25), 5689-5694.

- Macosko, C. W., Guegan, P., Khandpur, A. K., Nakayama, A., Marechal, P., & Inoue, T. (1996). Compatibilizers for melt blending: premade block copolymers. *Macromolecules*, 29(17), 5590-5598.
- Martin, O., & Averous, L. (2001). Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209-6219.
- Matos, M., Favis, B. D., & Lomellini, P. (1995). Interfacial modification of polymer blends - the emulsification curve: 1. Influence of molecular weight and chemical composition of the interfacial modifier. *Polymer*, 36(20), 3899.
- Mayer, J. M., Eljon, G. R., Buchanan, C. M., Sullivan, B. K., Pratt, S. D., & Kaplan, D. L. (1995). Biodegradable blends of cellulose acetate and starch. Production and properties. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, A32(4), 775.
- Narayan, R., & Patel, M. (2004). Review and Analysis of Bio-based Product LCA's. <http://www.ou.edu/spp/biobased>. Consulté le Mars 2009, tiré de <http://www.ou.edu/spp/biobased>.
- Noolandi, J., & Hong, K. M. (1982). Theory of phase equilibria in mixtures of block copolymers, homopolymers and solvents. *International Union of Pure and Applied Chemistry, 28th Macromolecular Symposium., Amherst, Mass (pp. 674): IUPAC Oxford Engl.*
- Otey, F. H., & Westhoff, R. P. (1982). *Flexible, self-supporting biodegradable film prodn./by blowing mixt. of starchy material and ammonia- or amine-neutralised ethylene!-acrylic! acid copolymer of specific moisture content*. Brevet américain US 4337181. USA: US Sec of Commerce. Consulté le 29 juin 1982, tiré de WOS.

- Otey, F. H., Westhoff, R. P., & Doane, W. M. (1980). Starch-based blown films. *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development*, 19(4), 592-595.
- Otey, F. H., Westhoff, R. P., & Doane, W. M. (1987). Starch-based blown films. 2. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(8), 1659-1663.
- Pandey, J. K., Pratheep Kumar, A., Misra, M., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., & Singh, R. P. (2005). Recent advances in biodegradable nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4), 497-526.
- Paul, D. R. (1978). *Polymer Blends, Vol.2* (Newman S. Editors^e éd.). New York: Academic Press.
- Plochocki, A. P., Dagli, S. S., & Andrews, R. D. (1990). Interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer. Effects of industrial mixing processes and of coalescence. *Polymer Engineering and Science*, 30(12), 741-752.
- Polizu, S., Favis, B. D., & Vu-Khanh, T. (1999). Morphology-interface-property relationships in polystyrene/ethylene-propylene rubber blends. 2. Influence of areal density and interfacial saturation of diblock and triblock copolymer interfacial modifiers. *Macromolecules*, 32(10), 3448-3456.
- Procter & Gamble Chemicals. (2009). DataSheet - Manufacturing Process and Quality Overview - Glycerine.
<http://www.pgchemicals.com/resources/tds/Superol%20K%20TDS.pdf>. Consulté le Mars 2009, tiré de <http://www.pgchemicals.com>.

- Ramkumar, D. H. S., & Bhattacharya, M. (1997). Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - II. Evaluation of mechanical properties. *European Polymer Journal*, 33(5), 729-742.
- Rayleigh, J. W. S. (1879). *Proceedings Royal Society of London*, 29, 71.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44(5), 1517-1526.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, 58(2), 139-147.
- Rumscheidt, F. D., & Mason, S. G. (1961). Particle motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *Journal Of Colloid Science*, 16(3), 238-261.
- Sagar, A. D., & Merrill, E. W. (1995). Properties of fatty-acid esters of starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(9), 1647-1656.
- Sailaja, R. R. N., & Chanda, M. (2000). Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for polyethylene-starch blends: Effects on mechanical properties *Journal of Polymer Materials*, 17(2), 165.
- Sailaja, R. R. N., Prasad Reddy, A., & Chanda, M. (2001). Effect of epoxy functionalized compatibilizer on the mechanical properties of low-density polyethylene/plasticized tapioca starch blends. *Polymer International*, 50(12), 1352-1359.

- Saltikov, S. A. (1967). *Proceedings of the second international congress for stereology: Helias* : New York.
- Schwach, E., & Averous, L. (2004). Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties. *Polymer International*, 53(12), 2115-2124.
- Shi, B., & Seib, P. A. (1995). Effects of poly(ethylene glycol) and relative humidity on the physical properties of commingled molecules of starch and poly (ethylene-co-acrylic acid). *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, 72, 188.
- Shogren, R. L., Ching, C., Kaplan, D. L., & Thomas, E. L. (1993). *Biodegradable Polymers and Packaging*. Basel: Technomic Publication.
- St-Pierre, N., Favis, B. D., Ramsay, B. A., Ramsay, J. A., & Verhoogt, H. (1997). Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, 38(3), 647-655.
- Stone, H. A., Bentley, B. J., & Leal, L. G. (1986). Experimental Study of Transient Effets in the Breakup of Viscous Drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 173, 131-158.
- Taguet, A., Huneault, M., & Favis, B. D. (In press). Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*.
- Taylor, G. I. (1932). The Viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings Royal Society of London*, A(138), 41.
- Taylor, G. I. (1934). The Formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings Royal Society of London*, A(146), 501.

- Thiebaud, S., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., et al. (1997). Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(4), 705-721.
- Tokita, N. (1977). Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends. *Rubber Chemistry and Technology*, 50(2), 292-300.
- Tomotika, S. (1935). On the instability of a cylindrical of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings Royal Society of London, A*(150), 322-337.
- Torza, S., & Mason, G. (1970). Three- phase interactions in shear and electrical fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(1), 67-83.
- Trotignon, J. P., Verdu, J., Dobraczynski, A., & Piperaud, M. (2002). *Précis des Matières Plastiques*. Paris: Nathan.
- Udo de Haes, H. A., & Heijungs, R. (2007). Life-cycle assessment for energy analysis and management. *Applied Energy*, 84(7-8), 817-827.
- Underwood, E. E. (1970). *Quatitative Stereology*. Mass: Addison-Wesley Publ. Comp.
- Utracki, L. A. (1989). *Polymer Alloys and Blends*. New York: Hanser Publ.
- Vilgis, T. A., & Noolandi, J. (1990). Theory of homopolymer-block copolymer blends. The search for a universal compatibilizer. *Macromolecules*, 23(11), 2941-2947.
- Walia, P. S., Lawton, J. W., & Shogren, R. L. (2002). Mechanical properties of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends: Effect of moisture during and after processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(1), 121-131.

- Wang, S., Yu, J., & Yu, J. (2005). Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. *Polymer International*, 54(2), 279-285.
- Wang, Y. J., Liu, W., & Sun, Z. (2004). Effects of Glycerol and PE-g-MA on Morphology, Thermal and Tensile Properties of LDPE and Rice Starch Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(1), 344-350.
- White, J. L., Coran, A. Y., & Moet, A. (2001). *Polymer mixing. Technology and Engineering. Chap.1*. München: Hanser.
- Willett, J. L. (1994). Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 54(11), 1685-1695.
- Willis, J. M., & Favis, B. D. (1988). Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part 1: The effect of an ionomer compatibilizer on blend morphology. *Polymer Engineering and Science*, 28(21), 1416-1426.
- Willis, J. M., Favis, B. D., & Lunt, J. (1990). Reactive Processing of Polystyrene-co-Maleic Anhydride Elastomer blends - Processing - Morphology - Property Relationships *Polymer Engineering and Science*, 30(17), 1073-1084.
- Wool, R. P., Oelschlaeger, P., & Willett, J. (1990). *Injection mouldable, biodegradable, starch-based plastic/comprises corn starch, LDPE, ammonium hydroxide and glycerol*. Brevet international WO 9014388: Agri-tech Ind Inc. Consulté le 29 novembre 1990, tiré de WOS.
- Zobel, H. F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, 40(2), 44-50.

ANNEXE A

MESURE DE VISCOSITÉ INTRINSÈQUE

Le but de ces mesures est de déterminer le poids moléculaire moyen de différents amidons (pomme de terre, maïs et tapioca). Les mesures sont effectuées avant et après passage dans l'extrudeuse afin de quantifier les éventuelles ruptures de chaîne qui peuvent se produire pendant le procédé. L'idée ici est donc de déterminer précisément l'action du procédé sur le poids moléculaire des amidons.

Afin de mesurer ces poids moléculaires, la technique de mesure de viscosité intrinsèque est utilisée. Cette technique permet de déterminer M_v , la masse moléculaire moyenne en viscosité, d'un polymère en solution dans un solvant approprié. M_v est différent de la masse moléculaire moyenne en nombre ou en poids, M_n ou M_w , mais sa valeur se rapproche cependant plus de celle de M_w . Le calcul de M_v est basé sur le principe qu'une chaîne plus longue est évidemment plus visqueuse en solution alors qu'une chaîne plus courte l'est moins. M_v est représenté en Figure A-1, sur une courbe de distribution « idéale » des masses moléculaires d'un polymère, afin de mieux le situer par rapport à M_n et M_w .

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est déterminée rapidement grâce aux expériences et elle peut être reliée à M_v par l'intermédiaire de la relation de Mark-Houwink comme expliqué ci-après.

La technique de mesure de viscosité intrinsèque est basée sur le principe que la viscosité du polymère en solution est plus élevée que celle du solvant pur. Les mesures se font par écoulement de la solution dans un viscosimètre capillaire. Lors de l'écoulement, les molécules de solvant se déplacent plus rapidement que celles du polymère. De plus, les molécules de polymères peuvent parfois interagir avec celles du solvant qui ralentit encore l'écoulement.

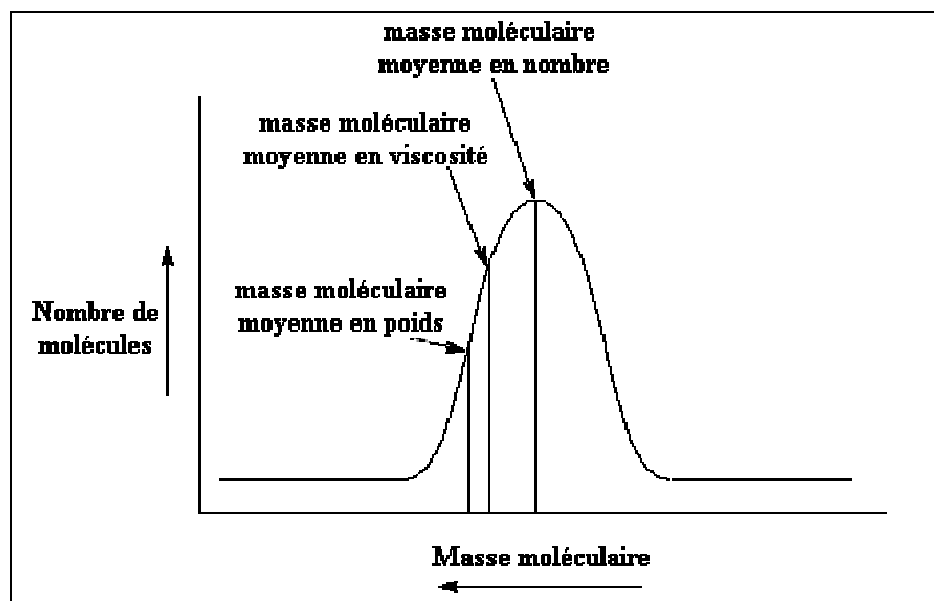


Figure A-1 : Distribution des masses moléculaires d'un polymère « idéal » avec représentation des masses moléculaires en nombre, en viscosité et en poids.

D'un point de vue théorique, la viscosité d'une solution de polymère dans un capillaire est donnée par :

$$\eta = \frac{\pi Pr^4}{8VL} t$$

avec :

t : temps d'écoulement (temps d'élution)

P : pression

r : rayon du capillaire

V : volume écoulé pendant le temps t (volume d'élution)

L : longueur du capillaire

Au cours des expériences, le temps d'élution du solvant pur t_0 et celui des différentes solutions t sont mesurés. On peut donc calculer ainsi une viscosité relative η_{rel} , donnée par :

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

On définit de plus deux autres viscosités, la viscosité réduite η_r et la viscosité inhérente η_i :

$$\eta_r = \frac{\eta_{rel} - 1}{c}$$

$$\eta_i = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$$

où c est la concentration de la solution testée.

D'un point de vue expérimental, donc, on teste plusieurs concentrations du même polymère. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie comme étant la viscosité limite quand la concentration de la solution tend vers zéro. Sur une représentation graphique de η_r ou/et η_i , en fonction de la concentration de la solution, la viscosité intrinsèque est donnée par l'ordonnée à l'origine. Cette viscosité intrinsèque est reliée par la suite au poids moléculaire moyen en viscosité du polymère M_v par la relation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = KM_v^a$$

Les constantes K et a sont spécifiques à un couple polymère-solvant donné, à une température donnée.

En ce qui concerne l'amidon, le solvant utilisé est le DMSO 99% et les constantes ont été déterminées à une température testée de 25°C :

$$K = 0,2$$

$$a = 0,4$$

Les amidons, sont d'abord dissous dans le DMSO à 90°C pendant 30 minutes. Les solutions de différentes concentrations pour chaque amidon sont par la suite introduites tour à tour dans le viscosimètre capillaire immergé dans un bain d'eau maintenu à 25°C. Les temps d'élution sont ainsi notés pour chaque amidon et les résultats sont donnés dans le tableau A-1 suivant :

Tableau A-1 : Viscosités intrinsèques et poids moléculaire M_v pour les différents amidons testés.

Amidons	Concentrations testées (wt.%)	Viscosité Intrinsèque $[\eta]$	Poids moléculaire moyen en viscosité M_v
Maïs	0,3 ; 0,5 ; 0,75 ; 1	109,5	$7,0.10^6$
Pomme de terre	0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4	640	$5,8.10^8$
Tapioca	0,3 ; 0,5 ; 0,75	164,29	$19,3.10^6$

Pour l'amidon de pomme de terre, la solution était beaucoup plus visqueuse, donc les concentrations mesurées ont dû être abaissées pour avoir des temps d'élution raisonnables.

Par la suite, les amidons de pomme de terre, de maïs et de tapioca, en sortie d'extrudeuse, ont été testés. En sorti d'extrudeuse, l'amidon a été plastifié avec le glycérol pour pouvoir être procédé. Il est donc nécessaire de retirer ce dernier pour mesure la viscosité intrinsèque de l'amidon seulement. Le glycérol a donc été dissout dans l'eau puis l'amidon a été séché sous vide dans un four à 50°C. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau A-2 suivant :

Tableau A-2 : Viscosités intrinsèques et poids moléculaire M_v pour les différents amidons testés en sortie d'extrudeuse.

Amidons extrudé	Concentrations testées (wt.%)	Viscosité Intrinsèque $[\eta]$	Poids moléculaire moyen en viscosité M_v
Maïs	0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,75	92,2	$4,6.10^6$
Pomme de terre	0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4	58,2	$1,4.10^6$
Tapioca	0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,75	113,9	$7,7.10^6$

D'après le tableau A-2, on peut constater que le passage en extrudeuse des amidons génère une perte de poids moléculaire. L'action du cisaillement et du chauffage provoque donc une dégradation de l'amidon, une rupture des chaînes constitutives de celui-ci, et engendre une diminution de son poids moléculaire. Cependant, on peut constater qu'en fonction de la source de l'amidon (pomme de terre, maïs ou tapioca), la rupture des chaînes est plus ou

moins importante. En effet, pour le maïs ou le tapioca, la diminution de M_v est importante mais sa valeur reste dans le même ordre de grandeur que les amidons purs. En revanche, pour la pomme de terre, la diminution est très spectaculaire et on peut donc penser que l'amidon de pomme de terre est beaucoup plus sensible au cisaillement et à la chaleur que les deux autres amidons. Ceci peut venir de la structure même de l'amidon qui est composé d'amylose et d'amylopectine à des ratios différents selon les sources. Pour la pomme de terre, le ratio amylose/amylopectine peut être très différent des deux autres amidons et provoquer cette baisse très importante. De plus, les grains d'amidon de la pomme de terre sont souvent plus gros que ceux des autres amidons, ce qui peut également avoir une influence. Cette étude n'étant qu'à un stade préliminaire, il sera intéressant de pousser un peu les expériences, voire à les associer avec d'autres afin de mieux comprendre les raisons d'une telle diminution. De plus, certains aspects de la méthode utilisée ont pu fausser légèrement les résultats. En effet, le glycérol du TPS a été extrait avec de l'eau mais certaines chaînes de l'amidon qui ont été brisées au cours de l'extrusion ont pu être éliminées également au cours de la dissolution, ce qui peut jouer sur le résultat final.

Dans le cadre de travaux plus poussés, il sera également intéressant de voir s'il est possible d'isoler l'amidon dans le cas d'un mélange TPS/PE ou TPS/autre polymère afin de voir l'influence du procédé de mélange sur le poids moléculaire de l'amidon. Les extractions du TPS et du glycérol semblent ne pas être aisées mais plusieurs voies sont en cours d'étude afin de rendre l'expérimentation possible.